N° d'ordre : 201

THESES

présentées
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir
le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

René GELIN

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.
Licencié ès Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Sur l'emploi du Chlorure de Propargyle dans diverses méthodes de Synthèse

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 3 Février 1954, devant la Commission d'examen

JURY :	MM. M. PRETTRE	Président
	J. COLONGE	Membres
	R. PÂRIS	Membres

1954

N° d'ordre: 201

THESES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

René GELIN

Ingénieur-Chimiste E.C.I.L.
Licencié ès Sciences Physiques

------:------

Première Thèse

SUR L'EMPLOI DU CHLORURE DE PROPARGYLE
DANS DIVERSES METHODES DE SYNTHESE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 3 FEVRIER 1954 devant la Commission d'examen :

JURY :	MM.	M. PRETTRE	Président
		J. COLONGE)	Membres
		R. PARIS)	

====== : ======

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyen Honoraire

M. LONGCHAMBON

Professeurs Honoraires

MM. VESSIOT
DULAC
VANEY

MM. MEUNIER
SIRE
FROMAGEOT

MM. LOCQUIN
de LAREMBERGUE

Doyen

M. DOUIN

Assesseur

M. EYRAUD

Professeurs

MM.	LONGCHAMBON	Minéralogie
	DOUIN	Botanique
	SOLLAUD	Zoologie
	DEJARDIN	Physique Générale
	EYRAUD	Calcul différentiel et intégral
	THIBAUD	Physique atomique
	THORAL	Géologie
	DOEUVRE	Chimie organique
	CORDIER	Physiologie
	KUHNER	Botanique
	PRETTRE	Chimie Industrielle
	AUMERAS	Chimie
	COURTY	Chimie-Physique
	PARIS	Chimie Minérale
	MALECOT	Mécanique rationnelle
	COLONGE	Chimie
	BERNARD	Physique
	VIRET	Géologie
	MEUNIER P.	Chim.Biol.
	JANIN	Physique

Maître de Conférences Honoraire

M. MOURIER DES GAYETS

Maîtres de Conférences

MM.	MOUSSA	Physique	MM.	BRACONNIER	Mathématiques
	NIGON	Zoologie		CUEILLERON	Chimie
	MENTZER	Chimie Biol.		SCHNELLE	Botanique
	WAUTIER	Zoologie			

Chargés de Cours Complémentaires

MM.	DUFAY	Astronomie & Phys.Sup.	MM.	GAUTHIER,J.	Chimie
	PIERRON	Chimie		STRIFFLING	Météorologie
	GARRIGUES	Botanique		PELLETIER	Géologie
Mme	FIASSON	Zoologie		MAZENOT	Géologie
MM.	GAUTHIER H.	Géologie		MURET	Botanique
	MESNARD	Physique		FIASSON	Zoologie
	PENNANEAC'H	Mathématiques		TRANCHAT	Physique

Secrétaire

M. ROUX .

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyen Honoraire

M. LONGCHAMBON

Professeurs Honoraires

MM. VESSIOT
DULAC
VANEY

MM. MOURIER
BARK
FRENAGEOT

MM. ZOOLOGIE
DE LANGENHEIM

Doyen

M. DOUIN

Assesseur

M. EYRAUD

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie
DOUIN , Botanique
SOLLAUD , Zoologie
DEJEREIN , Physique Générale
EYRAUD , Calcul différentiel et intégral
THIBAUD , Physique atomique
THORAL , Géologie
DOEUVRE , Chimie organique
GORDIER , Physiologie
KUHNER , Botanique
PERTINE , Chimie Industrielle
AUMERAS , Chimie
COUSTY , Chimie-Physique
BIRIS , Chimie Minérale
MALLOT , Mécanique rationnelle
COLOMBE , Chimie
BERNAUD , Physique
VIRET , Géologie
MOURIER P. , Chim.Biol.
VANIN , Physique

Maître de Conférences Honoraire

M. MOURIER DES GAYETS

Maîtres de Conférences

MM. MOUSSA , Physique
NICON , Zoologie
MENTZER , Chimie Biol.
WAUTIER , Zoologie

MM. BRACONNIER , Mathématiques
QUEILLERON , Chimie
SCHNELLE , Botanique

Chargés de Cours Complémentaires

MM. DUFAY, Astronomie & Phys.Sup.
PIERRON , Chimie
GARRIGUES , Botanique
Mme PIASSON , Zoologie
MM. GAUTHIER H. , Géologie
MESNARD , Physique
PENNAMEAC'H , Mathématiques

MM. GAUTHIER J. , Chimie
STRIPPELIN , Météorologie
PELLETIER , Géologie
RAZENOT , Géologie
MURET , Botanique
PIASSON , Zoologie
TRANCHAT , Physique

Secrétaire

M. ROUX

A MON MAITRE

A MA FEMME

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545913_0012

Le présent travail a été effectué dans les Laboratoires de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon sous la direction de Monsieur le Professeur J.COLONGE. Qu'il nous permette de lui dire notre profonde gratitude pour les conseils éclairés et judicieux qu'il nous a prodigués au long de nos recherches.

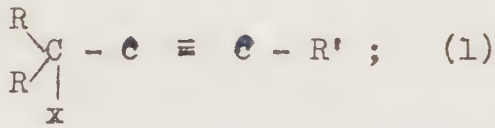
Nous remercions également Monsieur le Professeur PRETTRE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon qui nous a accordé toutes les facilités pour effectuer ce travail et qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider notre Jury.

SUR L'EMPLOI DU CHLORURE DE PROPARGYLE DANS DIVERSES METHODES DE SYNTHESE

- -

INTRODUCTION

Alors que les halogénures d'alcoyles et certains halogénures à fonction éthylénique comme les halogénures d'allyle ont été largement utilisés en synthèse organique, il faut constater qu'il a été très peu fait usage des halogénures à fonction acétylènique. Ceci tient évidemment au fait que ces halogénures sont difficiles à préparer; on ne peut guère citer comme méthode générale utilisant les halogènures à fonction acétylénique que la préparation d'hydrocarbure acétylénique par action des composés organomagnésiens sur les halogénures du type :



Encore faut-il observer que ces halogénures sont tertiaires et qu'ils ne comportent pas la fonction acétylénique vraie.

Toutefois depuis 1940, l'alcool propargylique est devenu un produit industriel; par suite les halogénures de propargyle

$$HC \equiv C - CH_2X$$

peuvent être préparés aisément. Ils doivent constituer d'excellents agents de synthèse permettant d'introduire la fonction acétylénique vraie sur des molécules les plus diverses. C'est dans le but de vérifier cette hypothèse que le présent travail a été entrepris.

L'alcool propargylique a été obtenu pour la première fois par Henry (2) dans l'action de la potasse alcoolique sur la monochlorhydrine de la glycérine. Henry en a préparé les principaux dérivés: halogénures, esters, éther-oxydes.

Aujourd'hui l'alcool propargylique est obtenu industriellement par action du formol sur l'acétylène en présence d'acétylure cuivreux. C'est un sous-produit de la fabrication du butynediol terme intermédiaire de la synthèse du butadiène servant à préparer des caoutchoucs artificiels (3).

Les travaux concernant l'alcool propargylique et ses dérivés, rares autrefois s'accroissent depuis quelques années. Nous ne mentionnerons que ceux relatifs aux halogénures.

De tous les halogénures le bromure a été le plus utilisé. Il a été condensé sur des esters maloniques sodés en vue de la préparation de barbituriques pour une étude comparative biologique de l'influence de radicaux propyle, propenyle et propynyle (4).

Prévost et ses élèves ont étudié l'action de bromure de propargyle sur le magnésium et sur les magnésiens et ont préparé certains dérivés. Ils ont d'autre part, étudié le réarragement propargylique. Gaudemar signale que le bromure de propargyle réagit normalement sur l'ester acétylacétique sodé et sur le phtalimide sodé (5). Le bromure de propargyle a été introduit dans des réactions de Saytzeff (condensation avec des aldéhydes ou des cétones en présence de zinc) en particulier avec la cyclohexanone (6) des ionones, des cétones α β non saturés (7) des aldéhydes R.CHO où R est un radical thiényle (8).

Braun, Kuhn et Siddiqui ont condensé le bromure avec la norcodeine (9).

L.F. Hatch et V.Chiola ont déterminé la réactivité du chlore dans le chlorure de propargyle (10).

Certains auteurs ont étudié la diffraction électronique des chlorure, bromure et iodure de propargyle pour mesurer la distance interatomique et la valeur des angles C-C-Cl C-C-Br et C-C-I (11).

Par cette énumération on peut constater qu'il reste encore un champ important inexploré. Nous nous sommes proposés d'examiner l'emploi du chlorure de propargyle dans les méthodes de synthèse utilisant l'action d'un halogénure organique sur les dérivés sodés des cétones , des esters maloniques, des esters acétylacétiques, et sur les phénates alcalins.

-=-=-=-=-=-=-=-

CHAPITRE I

CHLORURE DE PROPARGYLE

Historique.

Henry prépare les halogénures par action des trihalogénures de phosphore sur l'alcool propargylique (12). Les rendements ne sont pas signalés mais doivent être mauvais et correspondent à un produit impur car Henry commet une erreur de près de 10° dans l'estimation du point d'ébullition du chlorure qui est de 57°,5 au lieu de 65°.

Kirmann améliore le rendement en ajoutant de la pyridine (pour la préparation du bromure) (13).

L.H. Hatch et V. Chiola utilisent aussi l'adjonction de pyridine pour préparer le chlorure de propargyle avec le trichlorure de phosphore; le rendement annoncé est de 61% (10).

Lespieau (14) utilise du carbonate de potassium au lieu de pyridine pour absorber l'acide chlorhydrique formé.

Braun, Kuhn et Siddiqui remarquent que la réaction du tribromure de phosphore sur l'alcool propargylique ne se fait pas avec un bon rendement. Ils font agir le bromure de cyanogène sur la propargylméthyl aniline (préparée elle-même à partir de la bromallylméthyl aniline) (9).

La préparation du bromure de propargyle qui a servi aux diverses investigations mentionnées plus haut a été effectuée par la méthode de Kirmann; pour le chlorure c'est la méthode de Henry qui a été utilisée.

Préparation du chlorure de propargyle.

Après quelques essais préliminaires nous avons choisi le chlorure de thionyle comme agent d'halogénation.

$$R.OH + SOCl_2 \xrightarrow{\text{Pyridine}} RCl + SO_2 + HCl-$$

Appareil .

L'appareil est constitué par un ballon de 1000cc. surmonté d'une boule à brome et d'un réfrigérant descendant et thermomètre dans le ballon. Le réfrigérant est prolongé par un tube plongeant dans un ballon contenant de l'eau.

Mode opératoire .

On fait tomber le mélange équimoléculaire d'alcool et de pyridine (56 gr d'alcool et 80 gr de pyridine) dans un léger excès de chlorure de thionyle (136 gr de chlorure de thionyle) (15% d'excès). On règle la vitesse d'addition de façon que la température se maintienne à 40°. La durée d'addition d'une mole dure environ 3 h. Puis le mélange est distillé au bain-marie. Le distillat est recueilli sous l'eau. La couche organique est décantée, lavée avec une solution de carbonate de soude à 10%, séchée sur chlorure de calcium et distillée à la pression ordinaire en recueillant entre 55° et 60°.

Rendement moyen 70%

Chlorure de propargyle C_3H_3Cl.

Liquide incolore volatil, odeur piquante

E_{760} = 57°,5 Henry 65°(12) Hatch et Chiola 56°-57° (10)

d^{20}_{4} I,0329

n^{20}_{D} I,4336

RM calculé I8,9I ; trouvé I8,55

Le chlorure de propargyle conservé dans un flacon à l'obscurité se transforme sur les parois du flacon en un goudron noir.

Dérivé mercurique $Hg\ (C \equiv C\ CH_2Cl)_2$

Le dérivé mercurique s'obtient facilement d'après la méthode de J.R.Jonhson et W.L. Even (15) qui consiste à faire agir sur le composé acétylénique de l'iodomercurate de potassium. Le dérivé mercurique est recristallisé dans l'alcool.

Pour l'analyse le mercure est pesé à l'état de sulfure.

Calculé pour $C_6H_4Cl_2Hg$ Hg % 57,8

trouvé = 57,7

Réactivité du chlore dans le chlorure de propargyle

La réactivité du chlorure de propargyle n'a été déterminée que très récemment par Hatch et Chiola en 1951. Nous avons jugé intéressant de reprendre ces mesures et de comparer le chlorure de propargyle au chlorure d'allyle.

La méthode mise au point par Conant et Kirner (66) utilise la réaction suivante :

$$RCl + IK \longrightarrow RI + KCl$$

On fait agir sur l'halogénure à étudier une solution d'iodure de potassium dans l'acétone. Des dosages permettent de déterminer la quantité d'iodure de potassium entré en réaction.

Le dosage de l'iodure de potassium restant est fait par l'iodate de potassium (67).

$$IO_3K + 2\,IK + 3\,CH_3COCH_3 + {}_2SO_4H_2 \longrightarrow {}_3CH_2I\text{-}CO\text{-}CH_3 + SO_4K_2 + SO_4KH + {}_3H_2O$$

Mode opératoire.

Dans un tube de 15mm de diamètre et de 15 cm. de long fermé à une extrêmité, on place 5 cc. de solution d'iodure de potassium dans l'acétone (1 gr.660 d'IK dans 250 cc. d'acétone anhydre)

D'autre part, on introduit une ampoule scellée à parois minces contenant 74,5 mmgr.de chlorure de propargyle ou 76,5 mgr de chlorure d'allyle (0,001 mole). Le rapport de l'iodure au chlorure étant de 1 à 5, on scelle le tube et on le place dans un thermostat maintenu à 25°.

Après 10 minutes de repos on agite violemment le tube pour briser l'ampoule, et on laisse réagir au thermostat le temps voulu. On retire ensuite le tube, on l'ouvre au-dessus d'un poudrier de 250cc bouché émeri contenant 50 cc. d'acide sulfurique 5 N, de l'empois d'amidon et on titre par IO_3K 5N/1000 jusqu'à décoloration de l'empois d'amidon. Dans quelques essais nous avons remplacé l'acide sulfu-

rique par de l'acide chlorhydrique et nous avons employé le tétrachlorure de carbone comme indicateur. Les résultats sont les mêmes mais la fin du dosage nous parait moins nette.

La constante de vitesse est calculée en appliquant la formule des réactions de second ordre

a et b sont les concentrations initiales du chlorure et de l'iodure et x est la diminution de la concentration subie par a et par b pendant le temps t

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x) (b - x)$$

$$k_2 dt = \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{dx}{(a-b)} \cdot \frac{(a-b)}{(a-x)(b-x)} = \frac{dx}{(a-b)} \cdot \frac{(a-x)-(b-x)}{(a-x)(b-x)}$$

$$= \frac{dx}{(a-b)} \left(\frac{1}{(b-x)} - \frac{1}{(a-x)} \right)$$

En intégrant : $k_2 t = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} + C$

pour $t = 0$ $x = 0$ $C = -\frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b}$

d'où $k_2 = \frac{1}{t\,(a-b)} \cdot \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} \cdot \frac{b}{a}$

Or $a = 5\,b$ ($a = 0{,}001$ et $b = 0{,}0002$)

$$k_2 = \frac{1}{4tb} \cdot \ln \frac{5b-x}{b-x} \cdot \frac{1}{5} = \frac{1}{4tb} \cdot \ln \frac{5b-x}{5(b-x)} = \frac{1}{4tb} \cdot \ln \frac{(5-\frac{x}{b})}{5(1-\frac{x}{b})}$$

en posant $\frac{x}{b} = z$ $k_2 = \frac{1}{4tb} \cdot \ln \frac{(5-z)}{5(1-z)}$

En passant aux logarithmes décimaux:

$$K = \frac{1}{4tb} \log. \frac{(5-z)}{5(1-z)}$$

Dans les tableaux ci-dessous nous résumons les résultats obtenus

Chlorure d'allyle à 25°

temps en heures	1	2,25
$z = \frac{x}{b}$ =	12,6	25,3
K.	0,288	0,286

valeur moyenne 0,287 (Conant # 0,288)

Chlorure de propargyle à 25°

temps en heures	I	I,44	I,92	2	2,42
$z = \frac{x}{b}$ =	27	35,6	44,7	47,I	68,3
K =	0,703	0,690	0,705	0,69I	0,706

valeur moyenne 0,700

Nous constatons qu'à 25° le chlorure de propargyle est plus actif que le chlorure d'allyle.

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

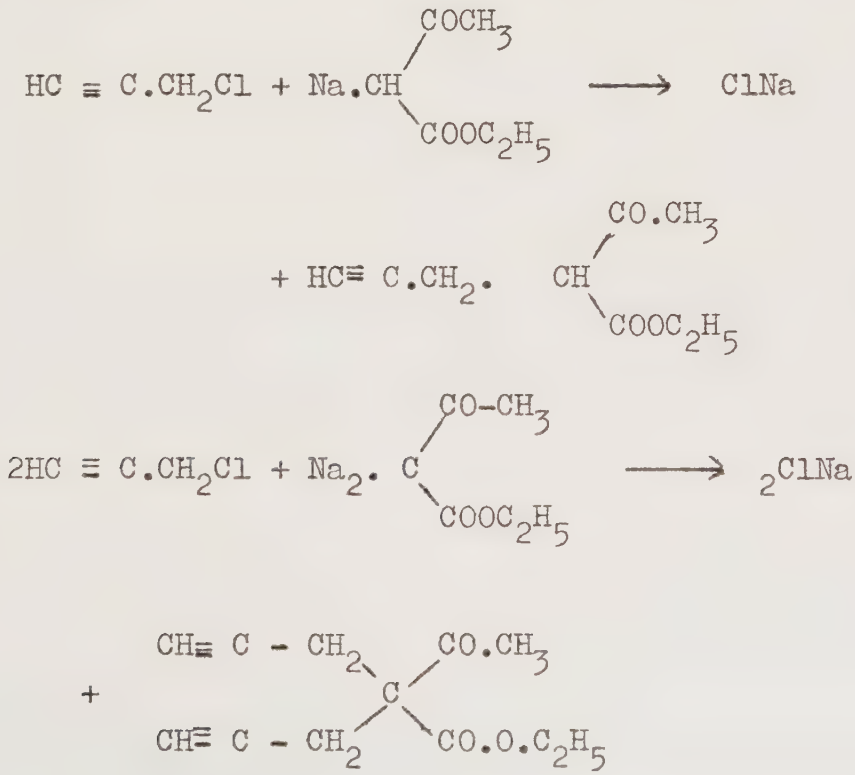
CHAPITRE II

ACTION DU CHLORURE DE PROPARGYLE SUR LES ESTERS d'ACIDE β-CETONIQUES SODÉS

- - - - - - - - - - - - - - - - - - -

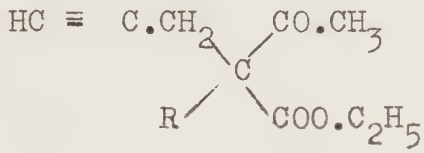
Introduction.

Si le chlorure de propargyle se comporte comme un halogénure d'alcoyle vis à vis de dérivé sodé de l'ester acétylacétique, on doit obtenir les dérivés propargylés correspondants selon les équations :



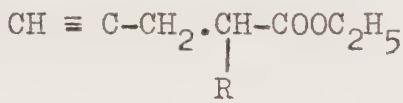
Nous avons constaté que la réaction du chlorure de propar-

gyle sur les dérivés sodés des esters alcoylacétyliques est toujours accompagnée d'une coupure éthérée et que l'on obtient simultanément l'ester alcoylpropargylacétylacétique (L)



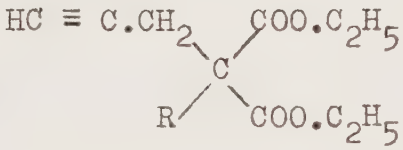
(I)

et l'ester (II) d'un alcoyl-2 pentyne-4 oïque



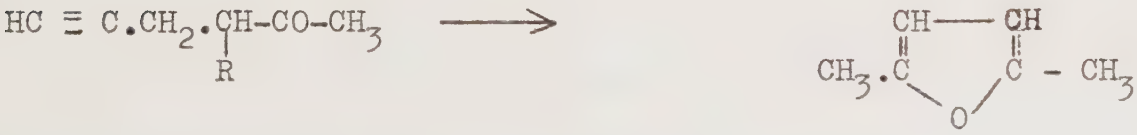
(II)

dont l'acide ainsi que nous le verrons peut aussi être préparé à partir du produit de condensation du chlorure de propargyle sur le dérivé sodé d'un ester alcoyl-malonique après saponification et décarboxylation.

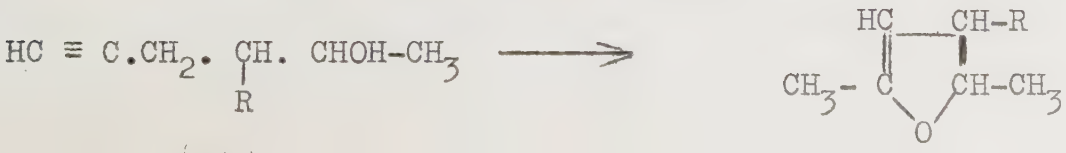


L'hydrolyse des esters propargylalcoylacétylacétiques (I) conduit aux cétones γ -acétyléniques vrais ou alcoyl-4 hexyne-1 one-5 (IV) dont un seul terme jusqu'ici était connu et qui sont isomérisables en composés furanniques (V):

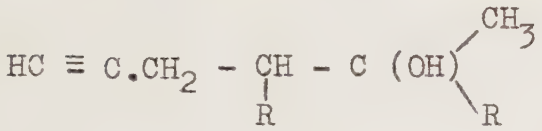
(IV) (V)

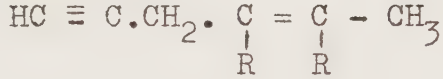


Les cétones (IV) ont été réduites en alcools secondaires(VI) à l'aide de l'isopropylate d'aluminium; ces alcools secondaires sont isomérisables en dihydrofurannes: (VII)



Les composés organomagnésiens réduisent les cétones (IV) en alcools tertiaires (VIII) déshydratables en hydrocarbures éthyléniques et acétyléniques vrais (IX) :





(VIII) (IX)

Les énynes peuvent donner un dérivé magnésien mixte tel que

$$XMgC \equiv C.CH_2.CH = C\ (CH_3)_2$$

qui, par action du formaldéhyde et de l'acétone, conduit aux alcools correspondants:

$$HO\text{-}CH_2\text{-}C \equiv C.CH_2\text{-}CH = C\ (CH_3)_2$$

$$(CH_3)_2\ \underset{\underset{OH}{|}}{C}\text{-}\ C \equiv C.CH_2.CH = C\ (CH_3)_2$$

$$(CH_3)_2\ \underset{\underset{OH}{|}}{C}\text{-}\ C \equiv C.CH_2.CH = C\ (CH_3)_2$$

A - Esters propargylalcoylacétylacétiques

I°)- Propargylation de l'ester acétylacétique

On utilise le procédé classique d'alcoylation de l'ester acétylacétique. Dans 360 cc.d'alcool absolu on dissout 23 gr.de sodium puis 130 gr d'ester acétylacétique. Après refroidissement on ajoute goutte à goutte en agitant 82,5 de chlorure (10% d'excès). On chauffe ensuite à reflux pendant 1h.½(jusqu'à réaction neutre du milieu).

L'alcool est chassé sous un léger vide, puis on traite par 500 cc. d'eau, la couche organique est séparée. La couche aqueuse est extraite à l'éther. L'ensemble des couches organiques est séché. L'éther est chassé et le résidu distillé sous vide. On recueille:

I° E_{30} = 110° - 10 % de propargylacétate d'éthyle

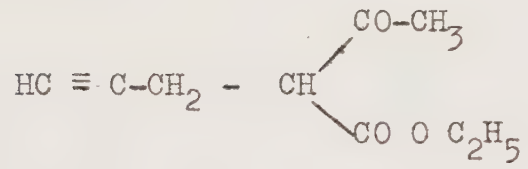
2° E_{30} = 110-120° - 53 % de monopropargylacétylacétate d'éthyle

3° E_{30} = $>$120° - 6 % de dipropargylacétylacétate d'éthyle

La première fraction résulte de la coupure éthérée du propargylacétylacétate d'éthyle. Cet ester ainsi que les esters substitués seront décrits page I4 .

Monopropargylacétylacétate d'éthyle ou
Propargyl-2 butanone-3 oate d'éthyle.

$C_9H_{12}O_3$



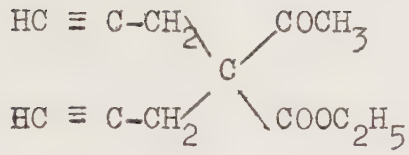
liquide, E_{20} = 115-120° ; d_4^{20} = 1,0325 ; n_D^{20} = 1,4515

RM calc. 43,84 ; observée 43,79

$C_9H_{12}O_3$ - H acétyl % , calcul. 0,596 ; trouvé 0,617

Dipropargylacétylacétate d'éthyle ou
Dipropargyl-2-2 butanone-3 oate d'éthyle

$C_{12}H_{14}O_3$



liquide $E_{20} = 135°$; d^{20}_{4} 1,0313 ; $n^{20}_{D} = 1,4625$

RM calc. 55,70 ; obs. 54,86

$C_{I2}H_{I4}O_3$ - H acétyl % , calc. 1,025 ; trouvé 0,92

2°- Propargylation du méthylacétylacétate d'éthyle

Dans la condensation du chlorure de propargyle sur le méthylacétylacétate d'éthyle sodé, on constate qu'une opération effectuée en ajoutant à chaud le chlorure de propargyle dans le méthylacétylacétate d'éthyle sodé, ne donne naissance qu'au méthylpropargylacétate d'éthyle ou méthyl-2 pentyne-4 oate d'éthyle (voir description page I4).

Pour obtenir l'ester acétylacétique substitué nous avons dû laisser réagir à froid sous agitation pendant 24h., puis entrainer l'alcool sous un léger vide. Le mode opératoire est le suivant :

23gr de sodium sont dissous dans 700 cc d'alcool puis on ajoute 144 gr de méthylacétylacétate d'éthyle (5% excès) et lentement en agitant 82 gr de chlorure de propargyle (10% excès). On laisse 24 h. en contact puis on chasse l'alcool sous un léger vide au bain-marie. On reprend à l'eau, décante, extrait la couche aqueuse à l'éther, sèche et rectifie.

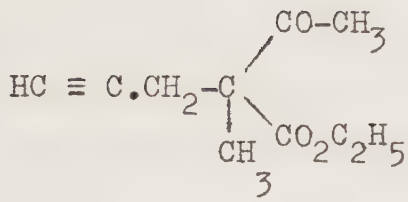
On a finalement :

un rendement de 30% en propargylméthylacétylacétate d'éthyle
$Eb_{20} = 109°-110°$

et de 25% en propargylméthylacétate d'éthyle
$Eb_{20} = 65°$

Méthyl-2 propargyl-2 butanone-3 oate d'éthyle ou
Méthylpropargylacétylacétate d'éthyle

$C_{I0}H_{I4}O_3$



Liquide , E_{20}= 109°-110° ; d_4^{20} = 1,0114 ; n_D^{20} = 1,449

RM calc. 48,04 ; obs. 47,9

$C_{10}H_{14}O_3$- H acétyl % , calc. 0,538; trouvé 0,549

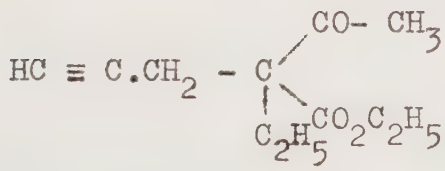
3°) Propargylation de l'éthylacétylacétate d'éthyle.

Nous devons faire la même observation que pour le propargyl-méthylacétylacétate d'éthyle au sujet de la sensibilité à la coupure éthérée, il se forme toujours de l'éthylpropargylacétate d'éthyle

Rend^t 38% en éthylpropargylacétylacétate d'éthyle
28% en éthyl propargylacétate d'éthyle.

Ethylpropargylacétylacétate d'éthyle ou
Ethyl-2 propargyl-2 butanone-3 oate d'éthyle

$C_{11}H_{16}O_3$



Liquide, E_{20} = 112°; d_4^{20} = 0,9934 ; n_D^{20} = 1,4445

RM calc. 52,6 ; obs? 52,46

$C_{11}H_{16}O_3$- H acétyle %, calc. 0,511 ; trouvé 0,502

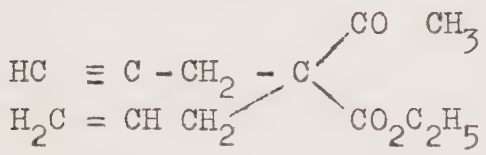
4°)- Propargylation de l'allylacétylacétate d'éthyle

Condensation 24 h. à temp.ambiante

Rend^t 48% en Allylpropargylacétylacétate d'éthyle

Allyl-2 propargyl-2 butanone-3 oate d'éthyle ou allylpropargylacétylacétate d'éthyle

$C_{12}H_{16}O_3$



Liquide, E_{26}= 134° ; d_4^{20}= 1,006 ; n_D^{20}= 1,4588

RM calc. 56,81 ; obs. 56,6

5°) Esters propargylacétiques (α -alcoylpentynoates d'éthyle)

Comme nous l'avons indiqué plus haut, la condensation du chlorure de propargyle sur l'acétylacétate d'éthyle sodé donne naissance à la fois au propargylacétylacétate d'éthyle et au propargylacétate d'éthyle.

Nous donnons ci-dessous la description des esters que nous avons obtenus comme sous-produits de la condensation

a) pentynoate d'éthyle $C_7H_{10}O_2$

$CH \equiv C\text{-}CH_2\text{-}CH_2.COO\ C_2H_5$

Liquide, E_{760} = 158°-159° ; d_4^{20} 0,9426 ; n_D^{20} 1,4218

RM calculée 34,17 ; obs.33,96

b) α -méthylpentynoate d'éthyle $C_8H_{12}O_2$

$CH \equiv C\text{-}CH_2.\ CH(CH_3)COO\ C_2H_5$

Liquide, E_{760} = 16L°-162°; E_{20}= 65°; d_4^{20} 0,9352; n_D^{20} I,4270

RM calculée 38,79 ; obs. 38,44

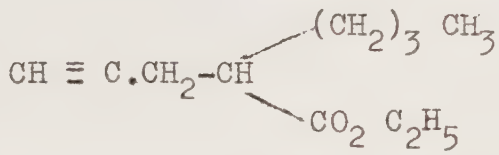
c) α-éthylpentynoate d'éthyle $C_9H_{I4}O_2$

$$CH \equiv C.CH_2.CH(C_2H_5)CO_2C_2H_5$$

Liquide, E_{760} = I73° ; $E_{22°}$ = 77°; d_4^{20} = 0,9289; n_D^{20} = 1,4306

RM calculée 43,4 ; obs. 42,90

d) α-butylpentynoate d'éthyle $C_{II}H_{I8}O_2$



Liquide, E_{20} = 106° ; d_4^{20} = 0,9132 ; n_D^{20} = 1,4420.

RM calculée 52,65 ; obs. 52,74

B - Cétones γ-acétyléniques vraies

I°) Introduction

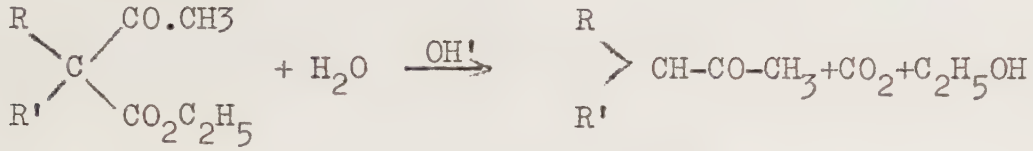
Il est assez simple de préparer des cétones α acétyléniques en faisant agir un chlorure d'acide sur le dérivé sodé d'un carbure acétylénique (89) ou bien encore suivant la méthode de Grignard et Perrichon(90) en faisant agir sur le magnésien d'un carbure acétylénique du chlorure de cyanogène puis une molécule d'un bromure d'alcoyle magnésium qui transforme le nitrile en imine. Pour les cétones β-acétylénique , il n'existe que certains modes de préparation par hydratation de carbures diacétyléniques (91), etc.

Les cétones γ-acétyléniques sont très peu connues. Le premier terme seul a été préparé par Perkin et Gardner (92) par action de la potasse alcoolique sur la bromallylacétone

2°) Décarboxylation des esters propargylalcoylacétylacétiques

Les esters acétylacétiques peuvent être coupés en cétones

par action de réactifs alcalins dilués selon l'équation :



Parmi les agents de décarboxylation nous avons essayé la baryte, la chaux, la soude et le carbonate de sodium. Seul, ce dernier réactif donne de bons résultats.

3°) Décarboxylation du propargylacétylacétate d'éthyle

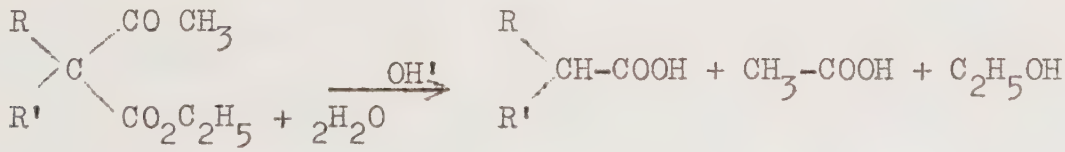
a)-Décarboxylation à la baryte

Réactifs :	Propargylacétylacétate d'éthyle	60 gr.
	baryte hydratée	106 "
	Eau	I.300 cc

Mode opératoire:

On place l'eau et la baryte dans un ballon de 2 litres muni d'une ampoule à robinet et d'un tube à dégagement avec réfrigérant descendant. On porte l'eau et la baryte à l'ébullition et on fait tomber goutte à goutte l'ester. La cétone formée est entrainée à la vapeur d'eau. Il se produit un abondant dégagement de mousse qui gêne l'entrainement. Le distillat comporte 2 couches. La couche aqueuse est saturée de sel et extraite à l'éther. Après avoir chassé l'éther de la couche organique on distille à la pression ordinaire. On recueille entre 145° et 150°. Rendement 28% à 30%. Dans le distillat on retrouve un peu d'ester.

Dans le liquide de décarboxylation, neutralisé à l'acide sulfurique et extrait à l'éther on retrouve du pentynoïque ou acide propargylacétique. Rendement et acide 25%. Cet acide est obtenu selon l'équation suivante:



$R = CH \equiv C - CH_2 -$

$R' = H$, CH_3 ou C_2H_5

b)- Décarboxylation à la Soude

On emploie de la soude à 15% au lieu de baryte, il ne se forme pas de cétone, mais uniquement du pentynoïque que l'on retrouve dans le liquide de décarboxylation.

c)- Décarboxylation à la Chaux

En remplaçant la baryte par la chaux il se produit aussi un abondant dégagement de mousse. D'autre part le précipité de carbonate de calcium provoque de violents soubresauts.

Rendement en cétone 20 %.

d)- Décarboxylation au carbonate de Sodium

Réactifs

.....	Propargylacétylacétate d'éthyle	60 gr
	CO_3Na_2	100 gr
	Eau	I500 cc

Le même mode opératoire que pour la décarboxylation à la baryte est adopté. L'entrainement dure 4 heures.

Nous avons trouvé avantageux de placer une colonne à rectifier au-dessus du ballon car on évite ainsi un trop grand entrainement d'ester.

Rendement en propargylacétone : 80%

Hexyne-1 one-5 C_6H_8O

$$HC \equiv C-CH_2.CH_2-CO-CH_3$$

Liquide, $E_{760} = 149°$; d_4^{20} 0,9065; n_D^{20} 1,4366.

RM calc. 27,92; trouvé 27,67

Le dérivé mercurique se forme aisément et le mercure a été dosé à l'état de sulfure.

$C_{I2}H_{I4}O_2Hg$ - Hg % calculé 5I,3; trouvé 51,2

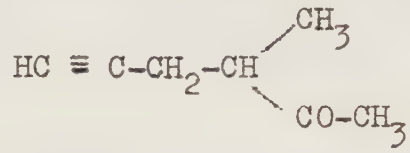
Semicarbazone. Recristallisée dans un mélange eau-alcool

F = 135°,5 (Perkin (16) , F = 135-136°) (Bain de mercure)

4°) Décarboxylation du méthylpropargylacétylacétate d'éthyle

L'hydrolyse par une solution de carbonate de sodium du méthylpropargylacétylacétate d'éthyle conduit à la méthyl-4 Hexyne-1 one-5, avec le même rendement que précédemment, soit 80%. L'entrainement dure 8 heures (pour 1/3 mol).

Méthyl-4 Hexyne-1 one-5 $C_7H_{10}O$



Liquide, $E_{760} = 159°$; d_4^{20} : 0,9086 ; n_D^{20} : 1,4360

RM calc. 32,53 ; obs. 31,7

$C_7H_{10}O$ - H Acétyl.% , Calculé 0,909 ; trouvé 0,888.

Semicarbazone. Recristallisée dans un mélange eau alcool (1/4-3/4)

F = 143° (bain de mercure).

Calculé pour $C_8H_{13}ON_3$ N% 25,1 ; trouvé 24,8

5°) Décarboxylation de l'Ethylpropargylacétylacétate d'éthyle

Hydrolyse par une solution de carbonate de sodium
Rendement en cétone 80%

Ethyl 4 hexyne-1 one-5 $C_8H_{12}O$

$$HC \equiv C-CH_2-CH-(C_2H_5)-CO-CH_3$$

Liquide, $E_{760} = 175°$; $d_4^{20} = 0,8967$; $n_D^{20} = 1,4372$

RM calc. 37,2 ; obs. 36,4

H acétylénique %, calculé 0,806 ; trouvé 0,796

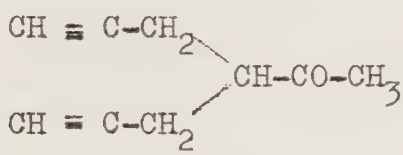
Semicarbazone. F = 127° (recristallisée dans un mélange eau-alcool) (1/4-3/4)

Calculé pour $C_9H_{I5}ON_3$, N% = 23,2 ; trouvé : 23,27

6°) Décarboxylation du dipropargylacétylacétate d'éthyle

L'hydrolyse par une solution de carbonate de sodium conduit à la dipropargylacétone ou propynyl-4 hexyne-1 one-5 avec un rendement de 45% . Il se fait en même temps la coupure acide. L'acide dipropargylacétique est récupéré dans le liquide de décarboxylation après acidification.

Propynyl-4 hexyne-1 one-5 $C_9H_{I0}O$



Liquide, E_{760} = 185°; d_4^{20} = 0,9322 ; n_D^{20} = 1,4549 .

RM calc. 39,77 ; obs.= 39,115.

$C_9H_{I0}O$ - H Acétyl.% , calculé : 1,49 ; trouvé = 1,35

Semicarbazone - F = 151° (alcool-eau).

Calculé pour $C_{I0}H_{I3}ON_3$, N% 21,98 ; trouvé 22,1

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

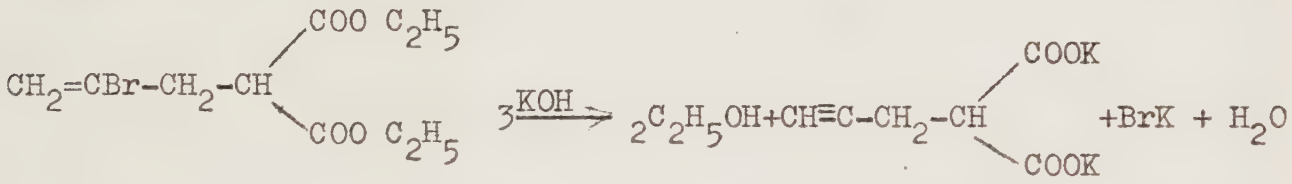
CHAPITRE III

ACTION DU CHLORURE DE PROPARGYLE SUR LES ESTERS MALONIQUES SODÉS

- - - - - - - - - - - - - - - - - - - -

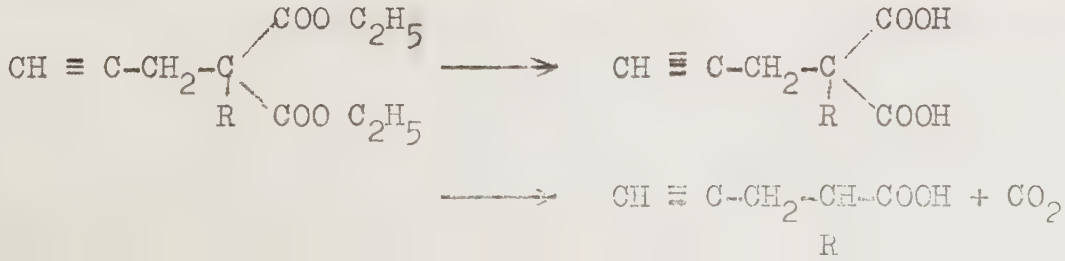
Introduction.

Les acides propargylalcoyl maloniques et leurs esters ont été préparés pour la première fois par Perkin et Simonsen (49) à partir du produit de condensation du tribromopropane sur le malonate d'éthyle (action de la potasse alcoolique sur le β-bromallylmalonate d'éthyle.



Perkin et Simonsen obtiennent toujours l'acide (qu'ils transforment d'ailleurs en esters par la suite). L'acide méthylpropargylmalonique est obtenu en méthylant le propargylmalonate d'éthyle ou à partir du méthyl β-bromallylmalonate d'éthyle. Shonle et Waldo ont préparé l'ester éthylique de l'acide propargylisoamylmalonique par condensation du bromure de propargyle sur l'isoamylmalonate d'éthyle en vue de la préparation de barbituriques substitués. Un brevet couvre également cette condensation (50).

Nous n'avons préparé que quelques dérivés inconnus de l'Ethylmalonate d'éthyle et du butylmalonate d'éthyle. Nous obtenons d'abord l'ester que nous saponifions pour avoir l'acide. Par décarboxylation thermique les acides alcoylmaloniques conduisent aux acides propargylacétiques α -substitués (α -alcoylpentynoïques):



dont nous avons aussi préparé quelques termes à partir des esters acétylacétiques.

A - CONSENSATIONS

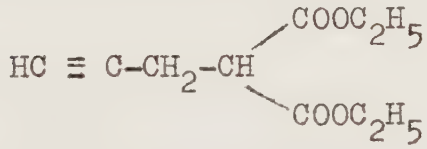
Mode opératoire.

Dans un ballon à 3 tubulures on place 180 cm^3 d'alcool absolu. On ajoute par petites quantités 11,5 gr.de sodium, puis après refroidissement 180 gr. de malonate d'éthyle et ensuite 84 gr.de chlorure de propargyle goutte à goutte en agitant; la réaction est exothermique; après la fin de l'addition on porte à l'ébullition jusqu'à ce que le mélange soit neutre (2 heures environ). On chasse une partie de l'alcool au bain-marie, puis on ajoute de l'eau, on extrait à l'éther, on sèche et on distille sous vide.

Rendement moyen 50 %.

Propargylmalonate d'éthyle $C_{10}H_{14}O_4$

déjà préparé par Perkin et Simonsen(49)



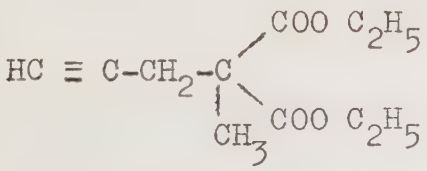
Liquide, E_{22} = 129° ; d_4^{20} = 1,0466 ; n_D^{20} = 1,4395

RM. calc. 59,6 ; observé 58,5

$C_{10}H_{14}O_4$ - H Acétylénique %, calculé 0,505; trouvé 0,502

Propargylméthylmalonate d'éthyle $C_{11}H_{16}O_4$

déjà préparé par Perkin et Simonsen (49)

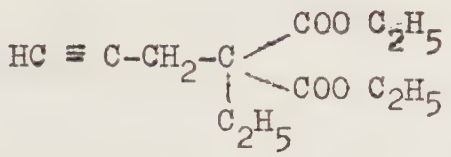


Liquide , E_{28} = 128°-129° ; d_4^{20} 1,0277 ; n_D^{20} = 1,4[illegible]

RM. calc. 54,30 ; obs. 53,9

$C_{II}H_{I6}O_4$ - H Acétylénique % , calculé 0,472 ; trouvé 0,480

Propargyléthylmalonate d'éthyle $C_{I2}H_{I8}O_4$

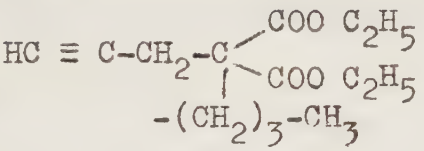


Liquide, E_{I7} = 125° ; d_4^{20} = 1,0204 ; n_D^{20} = 1,4406

RM. calc. 58,9 ; obs. 58,4

$C_{I2}H_{I8}O_4$ - H Acétylénique % , calculé 0,442 ; trouvé 0,476

Propargyl n-butylmalonate d'éthyle $C_{I4}H_{22}O_4$



Liquide , E_{28} = 149°-150° ; d_4^{20} = 0,9943 ; n_D^{20}= 1,4417.

RM. calc. 68,1; obs. 67,6

$C_{I4}H_{22}O_4$- H Acétylénique % , calculé 0,393 ; trouvé 0,393

B - ACIDES PROPARGYLALCOYLMALONIQUES

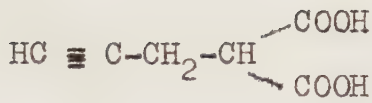
Pour passer des esters aux acides correspondants nous soumettons ces esters à une saponification. La saponification des esters précédents ne se fait pas par la soude aqueuse à 20% ni à froid ni à chaud. Il faut employer de la potasse alcoolique de façon à n' avoir qu'une seule phase.

I°) Saponification du propargylmalonate d'éthyle

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux on place 1/10 de mole d'ester et 200 cc. de potasse normale alcoolique, on fait bouillir à reflux 2 heures. On chasse ensuite l'alcool par distillation, on reprend à l'eau, puis on ajoute un léger excès d'acide sulfurique. On extrait finalement l'acide organique à l'éther. Après évaporation de l'éther, l'acide solide est recristallisé dans le chloroforme . Rendement 68 %.

Acide propargylmalonique $C_6H_6O_4$

(déjà décrit par Perkin(49))



Solide F = 139° (chloroforme)

2°) Saponification du propargylméthylmalonate d'éthyle

Comme pour le propargylmalonate d'éthyle. Rendement 61%

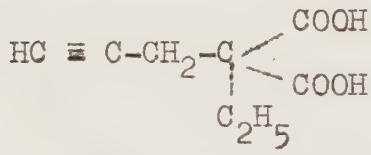
Acide propargylméthylmalonique $C_7H_8O_4$

Solide F = 134° (chloroforme).

3°) Saponification de l'éthylpropargylmalonate d'éthyle

Comme ci-dessus. Rendement 70 %

Acide Ethylpropargylmalonique $C_8H_{10}O_4$

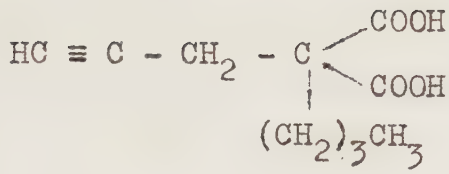


Solide F = 127°-128° (recristallisé dans le chloroforme).
Dosage acidimétrique, poids moléculaire théorique 170, trouvé 171. (pour 2 fonctions acides).

4°) Saponification du butylpropargylmalonate d'éthyle

comme ci-dessus. Rendement 60 %

Acide n-butylpropargylmalonique $C_{10}H_{14}O_4$



Solide, F = 99°-100° (benzène 15 éther de pétrole 85).

Dosage acidimétrique, poids moléculaire théorique 198 ; trouvé 200 (pour 2 fonctions acides)

C - DECARBOXYLATION DES ACIDES PROPARGYLMALONIQUES

Cette décarboxylation qui donne les pentynoïques α-substitués se fait aisément par simple chauffage de l'acide malonique au bain d'huile à 180°, pendant 2 heures environ

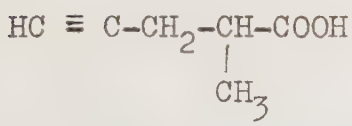
L'acide brut est ensuite distillé sous vide.

Pentynoïque ou Acide propargylacétique $C_5H_6O_2$

Solide, F = 57; E_{30} = 110°

102/17mm. Schjanberg (101)
203/766mm. Perkin et Simonsen (49)

α-Méthylpentynoïque $C_6H_8O_2$



Liquide, E_{20} = 109° ; d_4^{20} = 1,020 ; n_D^{20} = 1,4435

E_{766} = 207 (P.S.(49))

RM calc. 29,4 ; obs. 29,1

Dosage acidimétrique. Poids moléculaire théorique 112; trouvé 110.

α-Ethylpentynoïque $C_7H_{10}O_2$

$$HC \equiv C-CH_2-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}-COOH$$

Liquide, E_{18} = 117° ; d_4^{20} = 0,9920 ; n_D^{20} = 1,4428

$C_7H_{10}O_2$ - RM calc. 34,0 ; obs. 33,6.

dosage acidimétrique, Poids moléc. théorique 126; trouvé 126.

α-butylpentynoïque $C_9H_{14}O_2$

$$HC \equiv C-C-CH_2-\underset{\underset{(CH_2)_3-CH_3}{|}}{CH} - COOH$$

Liquide, E_{20} 138° ; d_4^{20} = 0,9636 ; n_D^{20} = 1,4500.

$C_9H_{14}O_2$ - RM calc. 43,3 ; obs. 42,95.

dosage acidimétrique, poids moléculaire théorique 154; trouvé 152.

D - HYDRATATION DES ACIDES γ-ACETYLENIQUES

Introduction.

L'hydratation des acides γ-acétyléniques α-substitués nous a aisément conduit aux acides lévuliques α-substitués

$$CH \equiv C-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-COOH \longrightarrow CH_3-CO-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-COOH$$

qui sont des acides γ-cétoniques α-substitués.

L'acide levulique a été obtenu lui-même de nombreuses façons:

Blaise fait agir le diméthyl-zinc sur $\begin{array}{l} CH_2-COO\ C_2H_5 \\ | \\ CH_2-COCl \end{array}$

dans le benzène(51). Harries (52) oxyde l'aldéhyde levulique par Ag_2O ou fait bouillir un superoxyde de l'aldéhyde avec de l'eau.

Fittig (53) traite à chaud le pentène-3 ol-2 oïque par de l'acide chlorhydrique dilué.

Fittig et Urban(54) traitent la bromovalérolactone par l'eau. Wolff (55) fait agir l'eau bouillante ou l'eau de baryte sur la lactone.

Braun et Steehele(56) oxydent l'allylacétone par du permanganate.

La préparation des acides α-substitués est déjà plus difficile.

L'acide α-méthyllévulique est obtenu par Zanetti(57) en traitant l' α-méthyllevulaldéhyde dioxime par la potasse. Behal (58), Fittig et Krauss (59) hydrolysent par la potasse le méthyl-2 pentanolide-1-4 .

L'acide α-éthyllévulique est préparé par Fittig et Young (60) par ébullition avec de l'acide chlorhydrique de l'acide α-éthyl α'-acétylsuccinique. Thorne (61) traite ce même acide par de la potasse à 5%.

L'acide isobutyllévulique a également été préparé par Bentley et Perkin (62) à partir de l'acide α-isobutylmalonique qu' ils transforment d'abord en acide α-isobutylacétique; l'ester bromé de cet acide est condensé avec l'acétylacétate d'éthyl sodé et une saponification ultérieure conduit à l'acide α-isobutyllévulique.

Gault et Salomon (63) constatent qu'il n'existe pas de méthode générale et pratique de préparation et ils obtiennent les acides α-alcoyllévuliques par condensation avec les esters maloniques sodés d'acétone halogénée. L'ester est saponifié puis décarboxylé. Gault et Salomon se sont heurtés à des difficultés de purification des produits intermédiaires.

a)- Hydration de l'acide α-éthylpropargylacétique ou Ethyl-2 pentyn-4-oïque

Cette hydration est faite par le réactif de Denigès. Dans 133 cc.de réactif bouillant on fait tomber goutte à goutte 28 gr d'acide propargyléthylacétique. On maintient l'ébullition 1 heure après la fin de l'addition. On laisse refroidir, on extrait à l'éther et on distille sous vide après avoir chassé l'éther.

Rendement en acide éthyllévulique 33 %.

I°/- Acide α -éthyllévulique $C_7H_{12}O_3$

$$CH_3-CO-CH_2-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}-COOH$$

Liquide, E_{15} = 145° ; d_4^{20}= 1,070 ; n_D^{20}= 1,4450; E_{13}= 151 (63)

$C_7H_{12}O_3$ - RM calc. 36,0 ; obs. 35,8

Dosage acidimétrique. Poids moléculaire calculé: 144 ; trouvé 141.

Semicarbazone-recristallisée dans l'eau (½) et l'alcool(½), F = 173°.
F = 171 (63)

$C_8H_{15}O_3N_3$ - N% calculé 20,90 trouvé 20,73

2°/- Acide α -butyllévulique $C_9H_{16}O_3$

$$CH_3-CO-CH_2-\underset{\underset{n\ (C_4H_9)}{|}}{CH}-COOH$$

Régénéré de sa semicarbazone Liquide, E_{20}=173°; d_4^{20}=1,0185;
n_D^{20}= 1,4500.

$C_9H_{16}O_3$ RM. calc. 45,5 ; obs. 45,5

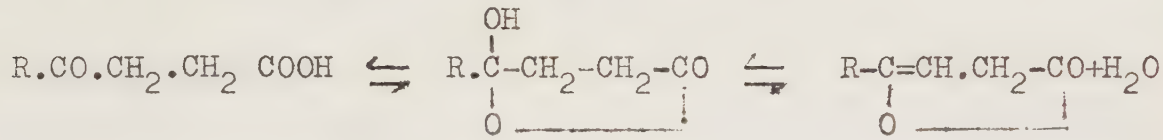
Dosage acidimétrique, Poids moléculaire calculé 172; trouvé 173.

Semicarbazone ; recristallisée dans l'alcool à 70%, F = 174°.

$C_{10}H_{19}O_3N_3$- N% - calc.= 18,65 ; trouvé = 18,45

b)- Lactones des acides γ cétoniques .

Les acides γ cétoniques peuvent se lactoniser en donnant des lactones hydroxylées ou des lactones éthyléniques et ce sont des lactones éthyléniques que l'on obtient le plus généralement car les lactones hydroxylées se déshydratent facilement.



La lactonisation se fait par simple distillation lente des premiers termes. La déshydratation peut également se faire par distillation de l'acide en présence d'anhydride acétique.

Il se forme d'abord un acide acétyllévulique qui par chauffage se scinde en acide acétique et lactone éthylénique

L'acide α-éthyllévulique nous a donné par chauffage à la pression ordinaire vers 230° l'éthyl-2 pentène-3 olide-1-4; l'eau passe d'abord, puis la lactone distille, E = 220° (63)

-=-=-=-=-=-=-=-

CHAPITRE IV

ALCOOLS γ-ACETYLENIQUES VRAIS

Préparation des alcools

I°/- Alcools primaires

Nous avons obtenu les alcools primaires γ-acétyléniques vrais par réduction des esters suivants: pentynoate d'éthyle méthylpentynoate et Ethylpentynoate d'éthyle. Ces esters ont été obtenus dans la coupure éthérée des esters acétylacétiques correspondants.

a)- Réduction des esters

Les esters peuvent être réduits en alcools par l'hydrogène sous pression en présence de catalyseurs (chromite de cuivre, oxydes divers), par réduction électrolytique(des sels), ou encore par la méthode de Bouveault et Blanc. La triple liaison des esters acétyléniques ne subsisterait certainement pas à ces réductions.

En 1947 apparut la méthode de réduction de l'hydrure double de lithium et d'aluminium découverte par Finholt, Bond et Schlesinger (17)(18). $LiAl\ H_4$ est capable de réduire en alcools les chlorures d'acides, groupements carboxyliques, mais il est sans action sur les doubles liaisons. Il est indéfiniment stable à la température ordinaire, soluble dans l'éther (les réductions se font à le température d'ébullition de l'éther), et il possède un grand pouvoir réducteur vis-àvis de sa masse. Les rendements signalés dans les réductions d'aldéhydes, cétones, esters, chlorures d'acides sont généralement bons, de l'ordre de 70 à 99 %.

L'hydrure de lithium et d'aluminium s'attaquant aux doubles liaisons carbone-oxygène et ne touchant pas aux doubles liaisons carbone-carbone (ou bien la saturation des doubles liaisons se faisant à très faible vitesse), on pouvait penser que les triples liaisons seraient laissées inaltérées. Cependant Benedict et Russel (19) ont tenté la réduction d'acides α-acétyléniques : l'acide acétylènedicarboxylique (butynedioïque) et l'acide propiolique (propynoïque); ces acides sont respectivement réduits en butène-2 diol-1.4. et en alcool allylique. La triple liaison passe donc à l'état de double liaison .

$$\begin{array}{l} C - COOH \\ \| \\ C - COOH \end{array} \xrightarrow{Li\ Al\ H_4} \begin{array}{l} CH - CH_2OH \\ \| \\ CH - CH_2OH \end{array}$$

$$HC \equiv C\text{-}COOH \xrightarrow{Li\ Al\ H_4} H_2\ C{=}CH\text{-}CH_2OH$$

En raison des dangers présentés par l'emploi de l'hydroborure de lithium qui explose à l'air humide, et l'hydrure de lithium et d'aluminium qui a donné lieu à des explosions en solution éthérée (21), on a cherché d'autres hydrures doubles présentant moins de risques.

En 1952 R.Paul et N.Joseph (20) mettent au point une méthode de réduction par l'hydroborure de potassium (sel stable et bien défini). A la suspension d'hydroborure de potassium dans le tétrahydrofuranne, on ajoute du chlorure de lithium, ce qui donne de l'hydroborure de lithium naissant et la réduction s'effectue.

b)- <u>Alcool γ -acétyléniques vrais</u>

Le seul alcool γ -acétylénique vrai connu du type

$$HC \equiv C - CH_2 - \underset{\underset{R}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{C} \begin{array}{l} \diagup R'' \\ \diagdown R' \end{array}$$

est le pentyne-4 ol-1 obtenu d'abord par Lespieau (22) à partir de l'alcool éthylénique bromé correspondant, puis préparé par R.Paul (23) par action du butyllithium sur le bromo-3 dihydropyranne. Certains autres alcools éthyléniques et γ -acétyléniques ont également été préparés par Jones et Mc Combie (24) par isomérisation d'éthynylcarbinol (obtenus eux-mêmes par condensation du dérivé sodé de l'acétylène sur des aldéhydes α -éthyléniques.

$$CH_3\text{-}CH = CH\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}C \equiv CH \longrightarrow CH_3\ CHOH\text{-}CH{=}CH\text{-}C \equiv CH$$

Disposant des esters du types :

$$CH \equiv C - CH_2\text{-}\underset{\underset{R}{|}}{CH}\text{-}COO\ C_2H_5 \text{ avec } R = H;\ CH_3;\ C_2H_5$$

nous avons pu obtenir les alcools primaires correspondants par réduction à l'aide de l'hydrure de lithium et d'aluminium ou de l'hydroborure de potassium et du chlorure de lithium. Les rendements ont été identiques dans les deux cas.

c)- Réduction par l'hydrure de lithium et aluminium

Dans un ballon à 3 tubulures, muni d'un agitateur, réfrigérant à reflux et boule à brome, on place 0,5 mole d'hydrure de lithium et d'aluminium (19 gr.) et 600 cc d'éther anhydre. On ajoute, goutte à goutte, 0,9 mol. d'ester dissous dans 100 cc. d'éther. Le mélange est porté à l'ébullition par la chaleur dégagée dans la réaction, on laisse refluer doucement ; 10 minutes après la fin de l'addition de l'ester on ajoute un peu d'eau en refroidissant. On verse sur glace et on décompose par SO_4H_2 à 10%. On décante la couche organique et extrait la couche aqueuse à l'éther. On sèche et on distille après avoir chassé l'éther. Rendement en alcool primaire 70%.

Par cette méthode ont été réduits le pentynoate d'éthyle, le méthyl-et l'éthyl-pentynoate d'éthyle.

d)- Réduction par l'hydroborure de potassium et le chlorure de lithium.

Dans un ballon à 3 tubulures, on place 25 gr. d'ester (1/5 de mol), 120 cc. de tétrahydrofuranne et 12 gr. d'hydroborure de potassium. Après avoir mis l'agitateur en marche on ajoute 10 gr. de Cl_2Li. La température monte de 25° à 40° en 10 minutes et en même temps il se produit un dégagement gazeux. On chauffe à l'ébullition pendant 5 heures. Après refroidissement on traite par 250 cc. d'eau et on extrait à l'éther. Après dessication sur sulfate de sodium, on rectifie.

Par cette méthode nous n'avons traité que le pentynoate d'éthyle pour l'obtention du pentynol. Rendement en pentynol 70 %

Pentyne-4 ol-1 C_5H_8O (22)

$$H_C \equiv C-CH-CH_2-CH_2-CH_2-OH$$

Liquide, E_{760} = 153°-154° ; d_4^{20} = 0,913 ; N_D^{20} = 1,4414

RM. calculé 24,7 ; obs. 24,3

C_5H_8O - H acétylénique % = calculé: 1,19 ; trouvé 1,02
(dosage conductimétrique)

Méthyl-2 pentyne-4 ol-1 $C_6H_{10}O$

$$HC \equiv C-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2OH$$

Liquide, $E_{760} = 159°$; $d_4^{20} = 0,8992$; $n_D^{20} = 1,4450$

$C_6H_{10}O$ - EM calculé : 29,3 ; obs. 29,1

H acétylénique % calculé: 1,02; trouvé 0,943
(dosage conductimétrique)

Ethyl-2 pentyne-4 ol-1 $C_7H_{12}O$

$$HC \equiv C-CH_2-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH} - CH_2OH$$

Liquide, $E_{760} = 174°$; $d_4^{20} = 0,9016$; $n_D^{20} = 1,4481$

$C_7H_{12}O$ - RM calculé : 33,9 ; obs. 33,2

H acétylénique % calculé 0,890 ; trouvé 0,885
(dosage conductimétrique)

2°/- Alcools secondaires

Les alcools secondaires γ-acétyléniques vrais ont été obtenus par réduction des cétones.

a)- Réduction des cétones

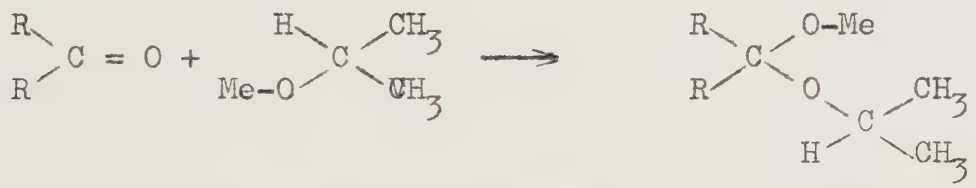
La réduction des cétones en alcools secondaires est une opération très facile qui peut se faire par voie catalytique sur nickel Raney, platine, ou par l'hydrogène naissant obtenu dans l'action du sodium sur l'alcool ou l'eau (25) du zinc sur les alcalis(26) par l'amalgame de magnésium (27) d'aluminium (28) de sodium (29) etc... enfin par l'alcool isopropylique et l'isopropylate d'aluminium(30). L'alcool isopropylique s'oxydant en cétone (31)(32). C'est la méthode de Merwein et Ponndorf.

MM. Colonge et Lagier (34) réduisent les cétones γ-éthyléniques en

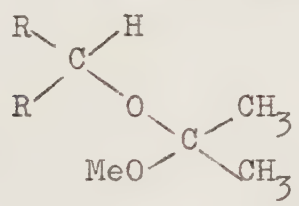
alcools γ-éthyléniques par le sodium et l'alcool ou le sodium et l'eau sans saturer la double liaison, par suite de son éloignement de la fonction cétone. Le même mode de réduction appliqué aux cétones γ-acétyléniques donne les alcools γ-éthyléniques. La triple liaison est transformée en double liaison, il n'est donc pas possible d'utiliser cette méthode de réduction et l'on doit s'adresser à celle de Ponndorf.

Le mécanisme de la réduction par l'isopropylate d'aluminium d'après Verley(33) est le suivant :

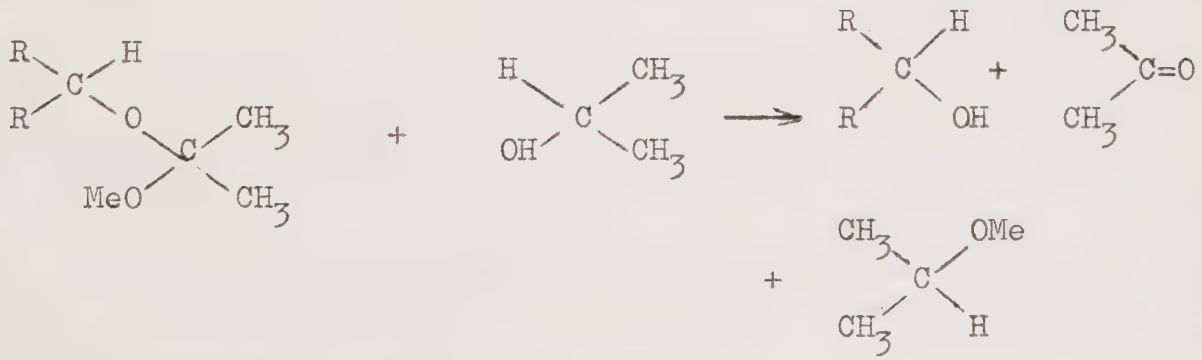
L'isopropylate d'aluminium s'additionne sur la cétone pour former un hemiacetal:



Il y a ensuite échange entre O-Me et H ce qui donne un nouvel hemiacetal, dérivé cette fois de l'acétone ordinaire



Ce composé réagissant sur l'alcool isopropylique pour redonner de l'acétone, de l'isopropylate d'aluminium et l'alcool cherché.



Donc l'isopropylate d'aluminium ne touche que les groupements carbonylés et ne réduit pas les doubles liaisons. Nous pouvons penser qu'il en est de même pour les triples liaisons. La réduction de la cétone peut parfois s'accompagner de cétolisation.

Cette méthode de réduction nous a donné les alcools γ-acé

tyléniques avec de bons rendements. Le mode opératoire est simple: à la solution d'isopropylate d'aluminium dans l'alcool isopropylique (2/3 de mole d'Al par mole de cétone) on ajoute la cétone à réduire. On chauffe de façon à entrainer l'acétone formée. Il est donc facile de suivre la réduction. On arrête quand il ne passe plus d'acétone, mais de l'alcool isopropylique.

b)- Réduction de l'hexynone

Dans un ballon surmonté d'une colonne à rectifier, on place 136 gr. d'isopropylate d'aluminium(*), 52 gr. d'hexynone et 250 cc. d'alcool isopropylique anhydre. On porte lentement à l'ébullition et on distille 30 cc d'acétone (théoriquement 31 gr.) puis de l'alcool isopropylique avec un peu d'acétone. Après 6h. d'entrainement il ne passe plus d'acétone, on arrête le chauffage. On distille l'alcool isopropylique sous un léger vide. On reprend à l'eau et à l'acide sulfurique dilué puis on extrait à l'éther. On recueille à la distillation 39 gr. d'alcool soit un rendement de 74 %.

Hexyne-1 ol-5 $C_6H_{10}O$

$$CH \equiv C-CH_2-CH_2-CHOH-CH_3$$

Liquide, E_{760}= 152° ; d_4^{20}= 0,8904 ; n_D^{20} = 1,4426

RM. calculé : 29,43 ; obs. 29,20

Phtalate acide F= 89-90° - Poids mol.déterminé par acidimétrie 245; calculé 246.

c)- Réduction de la méthyl-4 hexyne-1 one-5

même mode opératoire que ci-dessus; rendement en alcool : 60 %

Méthyl-4 Hexyne-1 ol-5 $C_7H_{12}O$

$$CH \equiv C.CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CHOH-CH_3$$

Liquide, E_{760}= 164°; d_4^{20} : 0,9017 ; n_D^{20}= 1,4442 .

RM. calculé : 34,04 ; obs. 33,03

(*) produit du commerce.

d)- Réduction de l'éthyl.4 hexyne.1 one-5

Rendement 63 %

Ethyl-4 hexyne-1 ol-5 $C_8H_{14}O$

$$CH \equiv C.CH_2.\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}-CHOH-CH_3$$

Liquide, $E_{760} = 176°$; d_4^{20} 0,9020 ; $n_D^{20} = 1,4402$

RM. calculé: 38,66 ; obs. 37

3°/- Alcools tertiaires γ-acétyléniques vrais

L'action des composés organomagnésiens mixtes sur les cétones γ-acétyléniques ou les esters γ-acétyléniques conduit normalement aux alcools tertiaires γ-acétyléniques vrais

$$CH_3\,MgI + CH \equiv C-CH_2-CH_2-CO-CH_3 \longrightarrow \text{après hydrolyse}$$

$$CH \equiv C.CH_2-CH_2-C(OH)\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$$

$$\text{et}\quad 2\,CH_3\,MgI + CH \equiv -CH-CH_2-CH_2-COOC_2H_3 \longrightarrow$$

$$CH \equiv C-CH_2-CH_2-C(OH)\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$$

a)- Mode opératoire à partir des cétones

Dans un ballon tubulé avec agitation mécanique, réfrigérant à reflux, thermomètre et ampoule à robinet, on place 6 gr. de magnésium en copeaux et 60 cc. d'éther. On ajoute à la manière habituelle 35 gr.d'iodure de méthyle et 35 cc.d'éther. Quand la réaction est terminée on refroidit à -10° et on ajoute goutte à goutte l'hexynone (24 gr) en maintenant la température en dessous de -5°. L'addition dure 4h. on laisse reposer une nuit à la température ambiante. On hydrolyse sur glace puis on ajoute de l'acide sulfurique à 25%. On décante la couche éthérée, on extrait la couche aqueuse à l'éther,

on lave les extraits éthérés à l'eau, puis on distille après avoir chassé l'éther, on recueille sous 20mm 10 gr.d'alcool entre 65° et 68°; soit un rendement de 36%: il y a en outre 10 gr.de résidu indistillable.

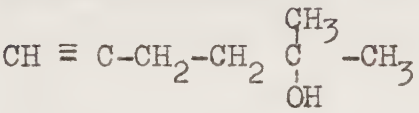
Le rendement monte à 51% si on hydrolyse immédiatement après la fin de l'addition de l'hexynone et il faut éviter tout excès de magnésien. Dans ces conditions le rendement est le même que lorsqu'on fait tomber le magnésien dans une solution éthérée de la cétone.

b)- Réduction des esters en alcools tertiaires

La réaction est conduite comme pour la réduction des cétones. La réaction dure 2 heures et on décompose sur glace aussitôt après la fin de l'addition de l'ester.

Rendement en alcool tertiaire: 55 %

Méthyl-2 hexyne-5 ol-2 $C_7H_{12}O$

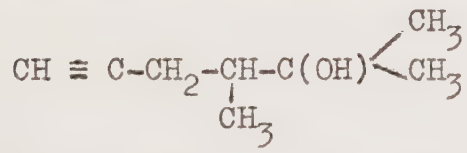


Liquide, E_{20} = 67°; E_{13} 59° ; d_4^{20}= 0,8886 ; n_D^{20} = 1,4447

RM. calc. 34,04 ; obs. = 33,52

$C_7H_{12}O$ - H acétyl % , calculé 0,892; trouvé 0,871

Diméthyl-2-3 hexyne-5 ol-2 $C_8H_{14}O$



Liquide, E_{20} = 75°-78° ; s_4^{20} 0,9073 ; n_D^{20} = 1,4474.

RM. calc. 38,66; obs. 37,21

$C_8H_{14}O$- H acétylénique %, calculé 0,793 ; trouvé 0,690

<u>Méthyl-2 éthyl-3 hexyne-5 ol-2</u> $C_9H_{16}O$

$$CH \equiv C-CH_2-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}-C(OH)(CH_3)_2$$

Liquide, $E_{22} = 88°$; $d_4^{20} = 0,9085$; $n_D^{20} = 1,4436$.

RM. calc. 43,28 ; obs. 41,7

$C_9H_{16}O$ - H acétylénique %, calculé 0,714; trouvé 0,617 .

-=-=-=-=-=-=-=-

CHAPITRE V

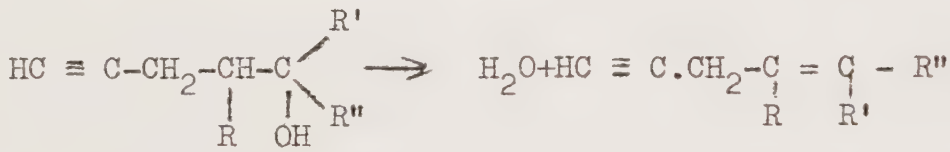
DESHYDRATATION DES ALCOOLS TERTIAIRES; OBTENTION DES ENYNES

- - - - - - - - - - - - - - - - - -

A - Préparation des énynes

Les alcools tertiaires peuvent être déshydratés très souvent, par simple chauffage, avec ou sans catalyseur. On emploie généralement pour faciliter la déshydratation des agents tels que l'anhydride acétique, l'acide formique, l'acide oxalique, l'acide sulfurique, le sulfate acide de potassium, l'acide p.toluène sulfonique, l'acide phosphorique, l'iode à l'état de traces, etc...

Dans le cas d'alcools tertiaires γ-acétyléniques vrais, on doit obtenir des hydrocarbures à la fois éthyléniques et acétyléniques vrais, c'est-à-dire des β-énynes:



Un premier essai effectué avec de l'acide oxalique ne nous a donné aucun résultat.

(Alcool acétylénique 10 gr
(Acide oxalique 0,3

Le chauffage au bain d'huile est conduit très progressivement jusqu'à 220° dans l'huile. La température est maintenue 1 heure. Après refroidissement on distille sous vide et on recueille 9 gr.d'alcool.

Déshydratation par l'acide phosphorique

L'opération est conduite comme ci-dessus avec :

- alcool acétylénique 10 gr.
- acide phosphorique 1,5

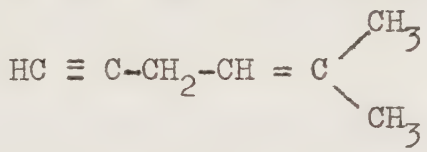
Le mélange alcool-acide est exothermique. A 160° au bain d'huile il commence à distiller quelques gouttes . Le thermomètre placé dans la colonne qui surmonte le ballon marque 87 à 90°. La température finale du bain d'huile est 190°.

On décante la couche organique, on sèche et on distille. On recueille 6,5 gr. d'hydrocarbure.

Rendement 71%.

En reprenant 10 gr. d'alcool le résidu de l'opération précédente et 1 gr. d'acide phosphorique on obtient le carbure avec un rendement de 90 %; en reprenant à nouveau ce résidu, 10 gr.d'alcool et 1 gr. d'acide phosphorique on obtient le carbure avec un rendement de 89 %.

<u>Méthyl-2 hexène-2 yne-5</u> C_7H_{10}

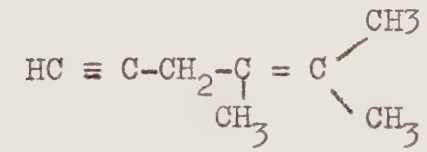


Liquide, E_{760} = 100°-101° ; d_4^{20} = 0,7717 ; n_D^{20} = 1,4464

RM. calc. 32,05 ; obs. 32,50 .

C_7H_{10} - H acétylénique % , calculé: 1,06 ; trouvé : 1,02

<u>Diméthyl-2-3 hexène-2 yne-5</u> C_8H_{12}

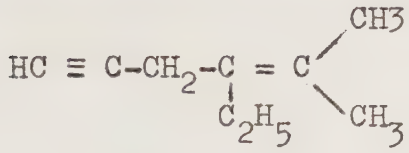


Liquide, E_{760} 112°-113° ; d_4^{20} = 0,7883 ; n_D^{20} = 1,4293.

RM. calc. 36,67 ; obs. 35,35.

C_8H_{12} - H acétylénique %, calculé 0,926 ; trouvé = 0,880

Méthyl-2 éthyl-3 hexène-2 yne-5 C_9H_{14}



Liquide, $E_{760} = 126°$; $d_4^{20} = 0,7996$; $n_D^{20} = 1,4348$.

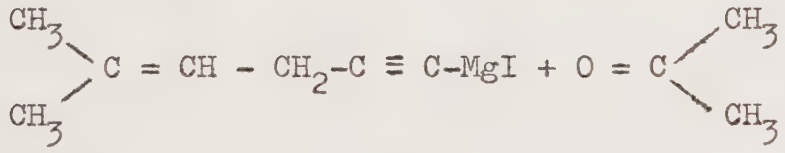
RM. calc. 41,29 ; obs. = 39,90

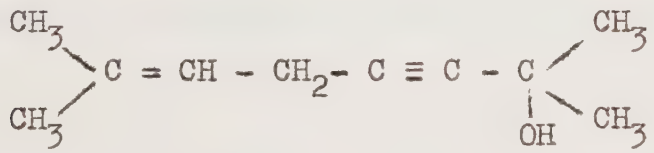
C_9H_{14}- H acétylénique % , calculé = 0,819 ; trouvé = 0,808

B - Propriétés des énynes

Par leur fonction acétylénique vraie, les énymes obtenus peuvent donner des dérivés magnésiens mixtes; en outre la triple liaison peut être hydratée en fonction cétone.

I°/- Condensation du magnésien de l'enyne sur une cétone





Préparation du diméthyl-2-7 octène-6 yne-3 ol-2

Réactifs (Mg 3,3g + I CH_3 19,5 g. + Ether 30 cc.
(+ Ether 50 cc
(+ 10,5g. Carbure

L'iodure de méthylmagnésien étant formé à la manière habituelle on

ajoute le carbure, le dégagement de méthane est lent, on laisse réagir 18 heures à la température ambiante puis on laisse refluer 2 heures. Après refroidissement on ajoute 8 gr. d'acétone et 35 cc. d'éther anhydre, durée de l'addition 1 heure. On hydrolyse sur glace, acidifie, décante, extrait à l'éther, sèche et distille sous vide, on recueille entre 92° et 94° sous 13 mm.

Rendement en alcool tertiaire 50%.

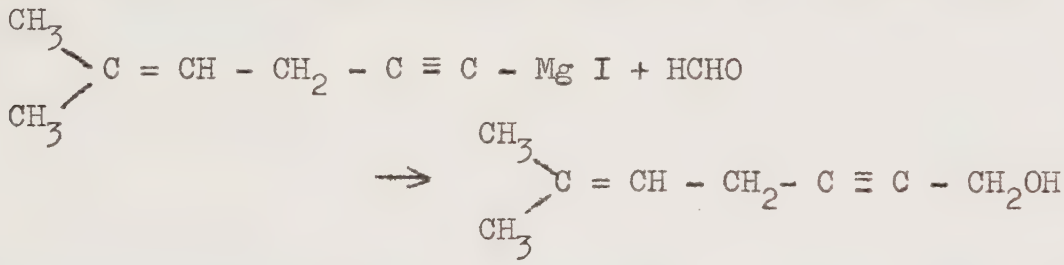
Diméthyl-2-7 octène-6 yne-3 ol-2 $C_{10}H_{16}O$

Liquide à forte odeur de rose ressemblant à celle du géraniol ou du linalol

$$E_{13} = 93° \; ; \quad d_4^{20} = 0,8784 \; ; \quad n_D^{20} = 1,4697$$

RM. calc. 47,43 ; obs. 48,25 .

2°/- Condensation du magnésien de l'ényne sur le formaldéhyde

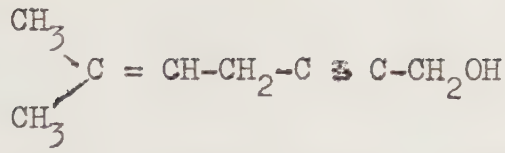


Préparation du méthyl-6 heptène-5 yne-2 ol-1

Réactifs : Mg 3gr , 50 cc éther, CH_3I 19 gr, 30 cc éther

L'iodure de méthylmagnésium étant formé à la manière habituelle on ajoute le carbure comme dans l'opération précédente (9 gr de carbure + 50 cc éther). On ajoute ensuite 3 gr de trioxyméthylène sec. On laisse refluer 6 heures. Après traitement habituel, on recueille l'alcool primaire sous 30 mm entre 115° et 116°. Rendement en alcool primaire,38 %.

Méthyl-6 heptène-5 yne-2 ol-1 $C_8H_{12}O$



Liquide, E_{30} 115°-116° ; d_4^{20} 0,9144 ; n_D^{20} = 1,4805.

$C_8H_{12}O$ - RM. calc. 38,20 ; obs. = 38,56.

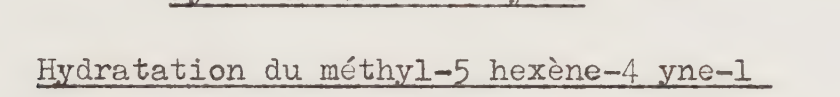
Phenylurethane - F = 66°

Calculé pour $C_{14}H_{17}O_2N$ N% 5,77 ; trouvé 5,89.

C - Hydratation des énynes

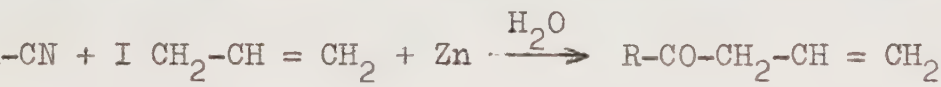
Hydratation du méthyl-5 hexène-4 yne-1

L'hydratation des β -énynes doit normalement conduire aux cétones β -éthyléniques :

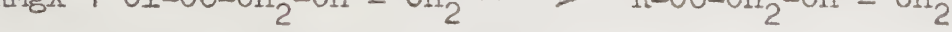


Opération intéressante car les méthodes générales de préparation des cétones β -éthyléniques sont peu nombreuses; on peut citer:

a) action d'un nitrile sur l'iodure d'allyle en présence de zinc(94)

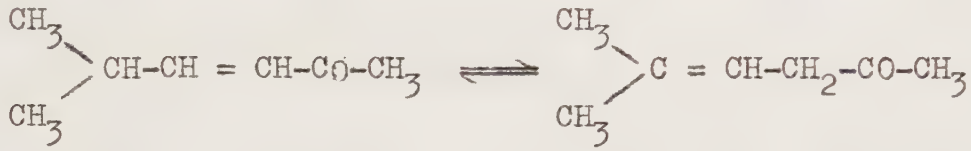


b) action d'un organomagnésien ou d'un organozincique sur un chlorure d'acide β -éthylénique :

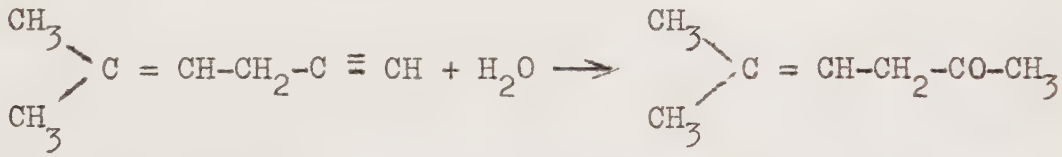


Certaines cétones ont été préparées par condensation de la méthyléthylcétone sur elle-même (95), par isomérisation de cétones α -éthyléniques comme la éthyl-3 hexène-3 one-5 par l'acide sulfurique à 25% (96) ou la méthyl-2 hexène-3 one-5 par l'acide sulfurique à 20% (35). Ces dernières méyhodes conduisent plutôt à des mélanges d'isomères α - et β -éthyléniques.

La cétone β -éthylénique que nous devons obtenir a été préparée par Locquin et Heilmann (35) par action de l'hydrate d'hydrazine sur l'isobutylidène acétone dans l'alcool méthylique et l'eau puis traitement avec de l'acide sulfurique à 30%, ainsi que par Ecott et Linstead (36) par isomérisation directe par l'acide bromhydrique ou sulfurique de la cétone α -éthylénique isomère :



Nos propres essais montrent que l'on peut obtenir les cétones β-éthyléniques en hydratant les β-énynes :



Cette hydratation se fait au moyen du réactif de Denigès. (acide sulfurique dilué et sulfate mercurique).

La constitution de la cétone précédente est confirmée par l'identité de sa semicarbazone avec celle de Locquin et Heilman(35).

Or dans son étude sur l'action de l'iodure d'allyle sur les nitriles en présence de zinc, Blaise (93) obtient les alcoylallylcétones

$$R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH = CH_2$$

qui sont des cétones β-éthyléniques. Il remarque que sous l'action de divers agents (acides dilués, alcoolates alcalins, pipéridine) ces cétones s'isomérisent en alcoylpropénylcétones :

$$R - CO - CH = CH - CH_3$$

il indique en particulier : "l'isomérisation de ces détones allylées est encore déterminée très facilement par ébullition avec l'acide sulfurique étendu. La cétone additionnée du double de son poids d' acide sulfurique à 20% et le mélange est maintenu à l'ébullition à reflux pendant 1 heure." Les rendements sont de 60 à 70% seulement, car il se forme un peu de β -cétol par hydratation de l'alcoylpropénylcétone et des produits plus condensés."

Ces faits semblent en contradiction avec nos propres observations puisque le réactif de Denigès est obtenu en dissolvant 50 gr d'oxyde mercurique dans 1 litre d'acide sulfurique à 20%. Il renferme donc de 16 à 17 % d'acide sulfurique. Il devrait donc y avoir isomérisation de la cétone β-éthylénique en cétone α-éthylénique. Il

y a plus, Locquin et Heilmann (35), n'ont pu isoler la méthyl-2 hexène-2 one-5 en faible quantité il est vrai (4%) qu'en traitant la cétone α -éthylénique correspondante par l'acide sulfurique à 20%.

Il y a donc une différence essentielle entre les cétones éthyléniques du type

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C = CH - CH_2 - CO - CH_3$$ et celles

du type $R - CH = CH - CH_2 - CO - CH_3$

Hydratation de méthyl-5 hexène-4 yne-1

Dans un ballon muni d'un agitateur, d'une boule à brome et d'un réfrigérant à reflux on place 60 cc de réactif de Denigès que l'on porte à l'ébullition. On ajoute sous forte agitation 12 gr de carbure goutte à goutte. L'addition dure 1 heure. Après la fin de l'addition on laisse encore 1 h. d'ébullition.

On entraine ensuite à la vapeur d'eau, on extrait le distillat à l'éther, on sèche et on distille à la pression ordinaire.
Rendement en cétone 27 %.

Méthyl-5 hexène-4 one-2 (déjà préparée par Locquin et Heilmann(35)

Liquide, $E_{760} = 152°$; $d^{20}_{4} = 0,86\ 38$; $n^{20}_{D} = 1,4415$.

RM. calc. 34,06 ; obs.= 34,26 .

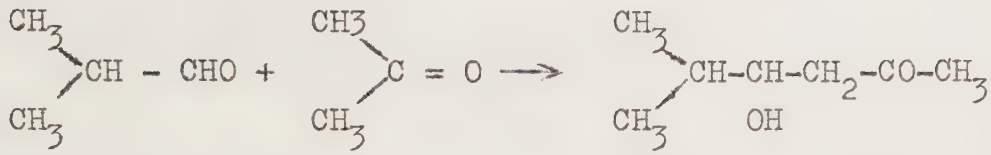
Semicarbazone - F = 165° (B.M.)

Cette cétone ayant été préparée par Locquin et Heilmann par d'autres voies et certaines imprécisions subsistant quant à la position de la double liaison avec un cas possible d'isomérie éthylénique nous avons préparé la cétone isomère α -éthylénique (36)(37).

Condensation de l'isobutyraldéhyde sur l'acétone (36)(39)

Réactifs :	Acétone	200 gr
	Ether	40 gr
	NaOH 12%	100 cc
	Isobutyraldéhyde	100 gr

Réaction :



Mode opératoire

Ballon à 3 tubulures avec agitation. On ajoute lentement en 6 heures et sous agitation 100 gr d'isobutyraldéhyde à l'acétone, l'éther et la soude. La température est maintenue entre 10°et 14° et on agite encore 1 heure après l'addition.

La couche aqueuse est extraite à l'éther. L'extrait éthéré est réuni à la couche organique et on lave au bicarbonate de sodium. On obtient 82 gr de cétol qui passe à 84° sous 15 mm.

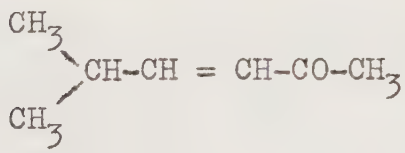
Rendement 45 %

Déshydratation du Cétol (39)(36)

Le cétol est chauffé doucement dans un ballon de Vigreux avec 15 mmg . d'iode, de façon à ce que le mélange de cétone et d' eau distille goutte à goutte. La déshydratation dure 5 h.

Rendement 64%.

Méthyl-5 hexène-3 one-2 $C_7H_{12}O$



Liquide, E_{760}= 149° ; d_4^{20} 0,8415 ; n_D^{20} = 1,4342.

RM. cal. 34,06 ; obs. = 34,67.

Semicarbazone - F = 124°

$C_8H_{15}ON_3$- N% , calculé 24,95 ; trouvé 25,00.

D'après Ecott et Linstead nous aurions dû obtenir la cétone qui donne une semicarbazone fondant à 160° soit la forme cis. Nous aurions donc obtenu la forme trans.

Essai d'isomérisation de la cétone α -éthylénique en cétone β -éthylénique

Cette isomérisation peut se faire par l'action de l'acide bromydrique ou sulfurique (36)

I°) Le traitement à l'acide sulfurique 30% à froid laisse la cétone inchangée (100 cc d'acide pour 15 gr.de cétone)

2°) Le traitement à l'acide sulfurique à 30% à reflux 1 heure donne une huile indistillable

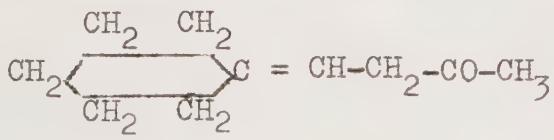
3°) Le traitement par l'acide sulfurique à 10% à reflux pendant 1 heure donne 4 gr de cétone distillant entre 149° et 152° et ayant une semicarbazone F = 165-166°.

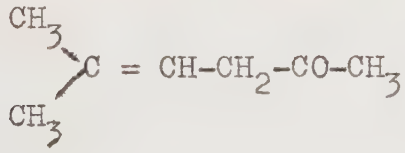
Cette semicarbazone est identique à celle donnée par la cétone β - éthylénique que nous avons obtenue plus haut.

L'obtention de la forme cis ou de la forme trans est d' après Heilmann (38) une simple question de chance.

CONCLUSION:

La structure de la cétone obtenue par hydratation de l'éyne est bien celle de la cétone β -éthylénique et la présence du groupement gem diméthyl stabilise la position de la double liaison en β . A certains égards cette cétone ressemble à la cétone qui possède un cycle cyclohexanique au lieu du groupe isopropyle (98)





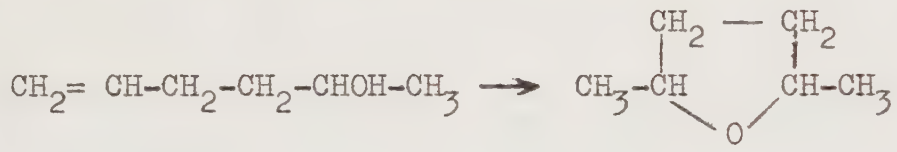
-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

CHAPITRE VI

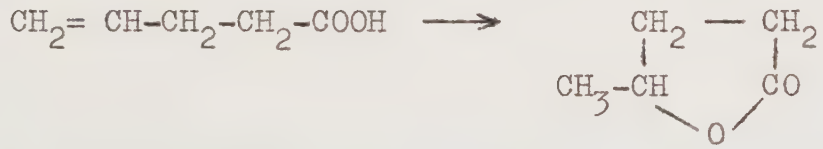
CYCLISATION DES COMPOSES CARBONYLES γ-ACETYLENIQUES VRAIS

INTRODUCTION.

Les composés hydroxylés carboxylés ou carbonylés γ-acétyléniques doivent théoriquement présenter tout comme les composés γ-éthyléniques correspondants la propriété de se cycliser en composés furanniques ou pyranniques. Cette cyclisation correspond à une isomérisation. On sait par exemple, que les alcools primaires ou secondaires γ-éthyléniques se cyclisent sous l'action d'un acide en tétrahydrofurannes:

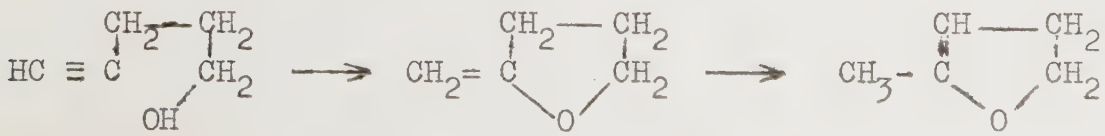


Les acides γ-éthyléniques s'isomérisent en γ-lactones



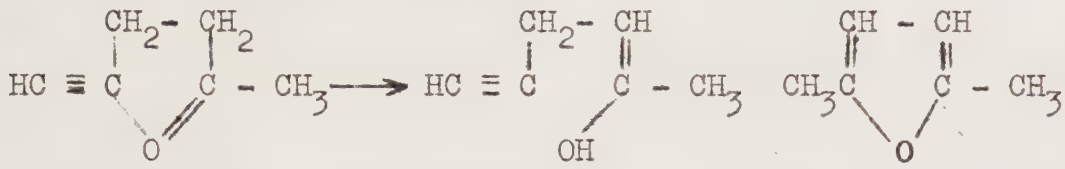
Les cétones γ-éthyléniques n'ont par contre pas été transformées en dihydrofurannes.

On ne connait qu'un seul cas d'isomérisation d'alcool γ-acétylénique vrai en dihydrofuranne. Paul et Normant (78) ont montré qu'en distillant le pentyne-1 ol-5 sur amidure de sodium, on obtenait transitoirement le méthylène-2 tétrahydrofuranne qui s'isomérisait en méthyl-2 dihydro-4-5 furanne plus stable :

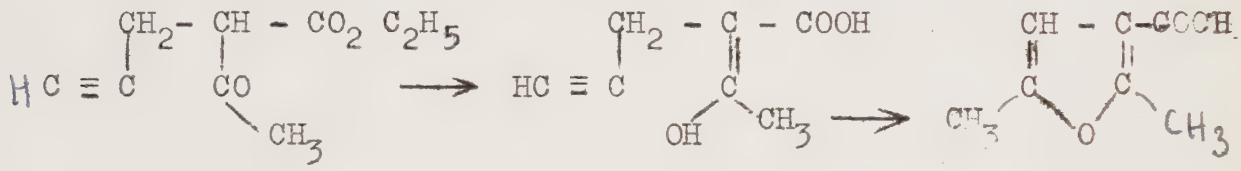


Nous avons montré que les alcools primaires et secondaires γ-acétyléniques possèdent tous cette propriété.

Sur l'hexyne-1 one-5 nous avons également constaté qu'un chauffage en présence d'acide phosphorique conduisait à l'isomère furannique, le diméthyl-2-5 furanne:



De même la propargylacétylacétate d'éthyle, traité par la soude aqueuse à 30% à reflux conduit à l'acide uvique ou diméthyl-2-5 furoïque

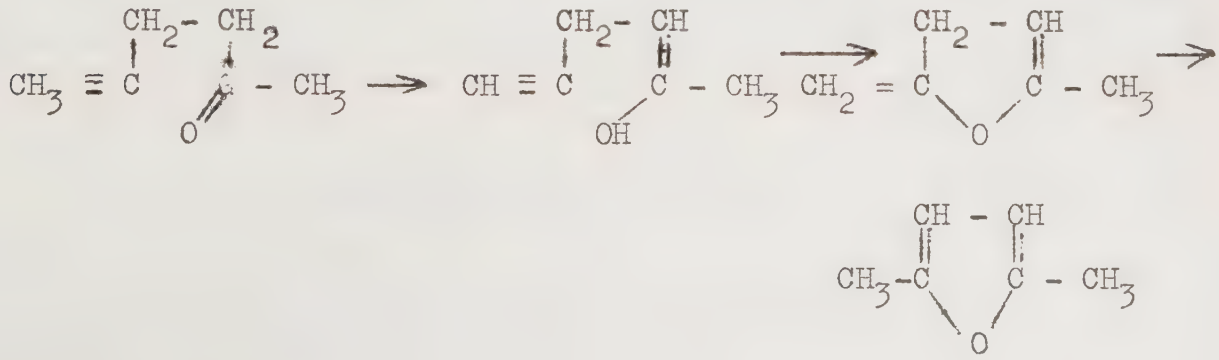


I°/- <u>Cyclisation d'une cétone γ-acétylénique en composé furannique</u>

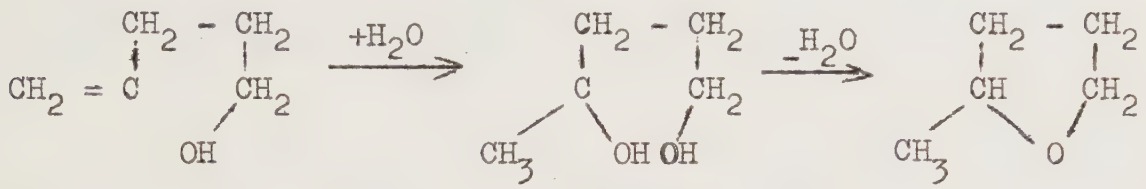
En distillant lentement 5 gr d'hexynone sur 0,5 cm3 d'acide phosphorique à 85%, on obtient un liquide passant à 94°-95° et présentant les réactions des composés furanniques (coloration du copeau de sapin, précipité avec l'acide ferrocyanhydrique). Les caractéristiques du produit obtenu sont en bon accord avec celle du diméthyl-2-5 furanne préparé à partir de l'hexanedione-2-5 ou acétonylacétone (68).

Liquide, E_{760} = 94-95°; d_4^{20} = 0,8972 ; n_D^{20} = 1,4390.

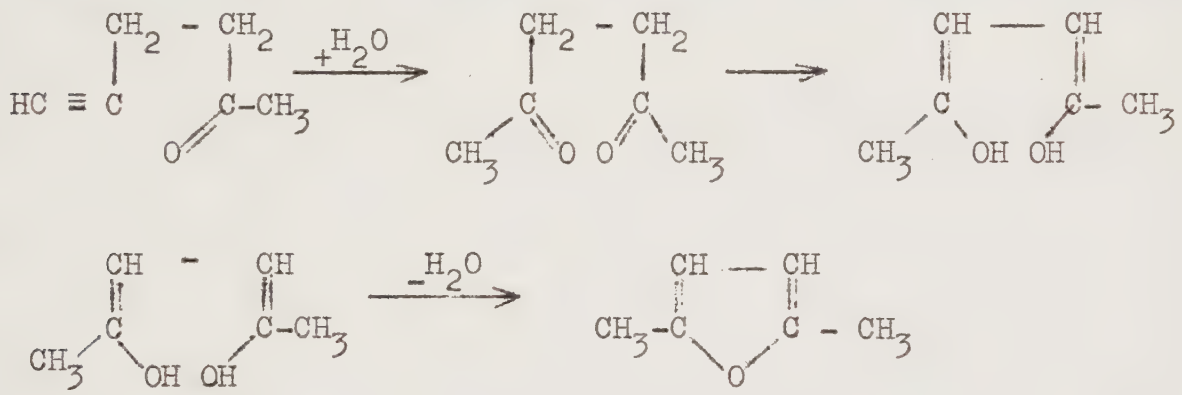
Le diméthyl-2-5 furanne peut se former d'après le schéma suivant :



Cependant l'acide phosphorique est aussi l'agent de cyclisation d'alcools γ -éthyléniques en tétrahydrofurannes et on admet dans ce cas qu'il y a d'abord hydratation en diol et que le diol formé se déshydrate en donnant le tétrahydrofuranne:



L'hexanedione-2.5 donne également par déshydratation le diméthylfuranne, il est donc vraisemblable que la cyclisation de l'hexynone s'effectue par l'intermédiaire d'une hydratation suivie d'une déshydratation



2°/- <u>Cyclisation du propargylacétylacétate d'éthyle en acide uvique</u>.

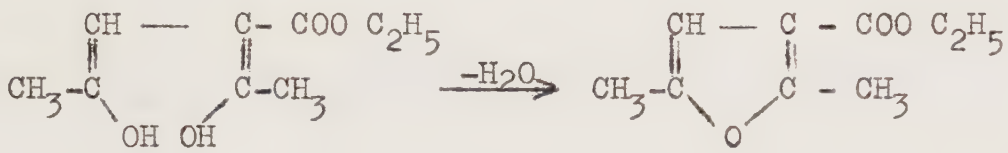
En traitant le propargylacétylacétate d'éthyle par de la soude aqueuse à 30% à reflux pendant 4 h., puis en acidifiant la liqueur homogène obtenue par l'acide sulfurique, il précipite un acide que l'on recristallise de chaud à froid. Cet acide a les caractéristiques de l'acide uvique ou pyrotritarique ou diméthyl-2.5 furoïque. Le rendement en acide uvique est de 95 %.

<u>Acide diméthyl 2.5 furoïque</u>

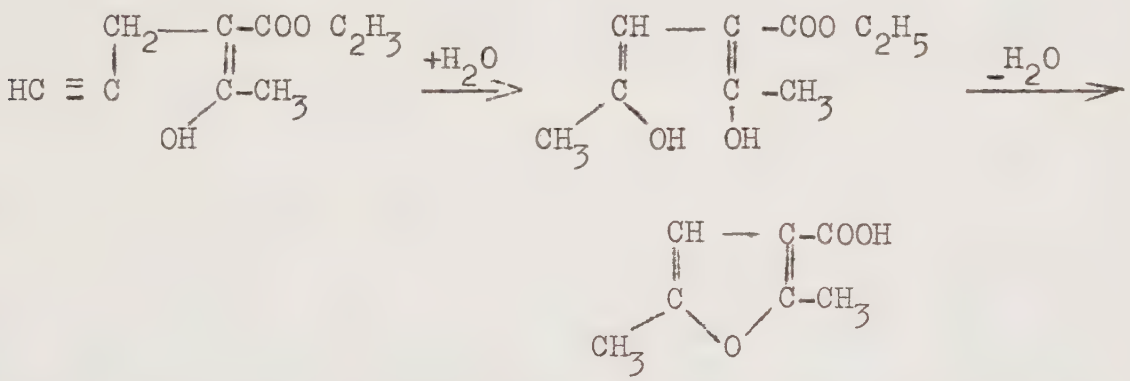
Solide blanc, F = 134°5.

Poids moléculaire par acidimétrie: 140; théorique 140.
Solubilité dans l'eau froide presque nulle: 1 partie dans 400 parties d'eau chaude.

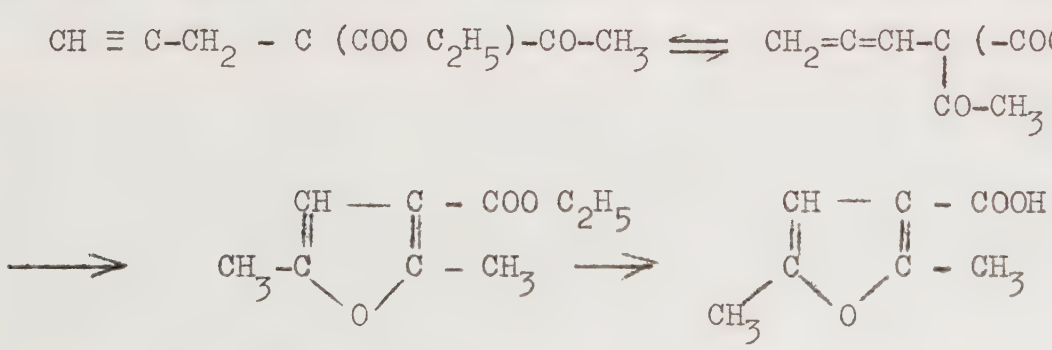
Cet acide a déjà été préparé de diverses manières et tout d'abord par pyrolyse de l'acide tartrique d'où le nom d'acide pyrotritarique (69), puis par chauffage à 140° d'un mélange d'acide pyruvique, d'acétate de soude et d'anhydride acétique (70), ou encore à partir du diacétylsuccinate d'éthyle (71) et enfin par action de l'acide chlorhydrique fumant sur l'acétonylacétate d'éthyle (72). Dans ce dernier cas il y a déshydration de la forme diénolique :



Dans notre préparation de l'acide uvique à partir du propargylacétylacétate d'éthyle, on pourrait par analogie, supposer une hydratation, suivie d'une déshydratation:

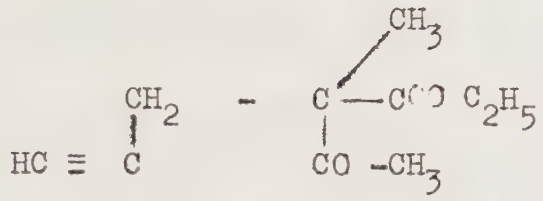


Mais il est également possible d'admettre que sous l'influence du réactif alcalin la forme acétylénique prenne la forme allénique:



En remplaçant l'ester ci-dessus (le propargylacétylacétate d'éthyle) par un ester substitué (méyhyl- ou éthylpropargylacétyl

acétate d'éthyle) il n'y a aucune cyclisation en effet la position α est totalement occupée :



La fonction cétone ne peut pas prendre la forme énolique puisque le carbone 2 ne porte pas d'hydrogène.

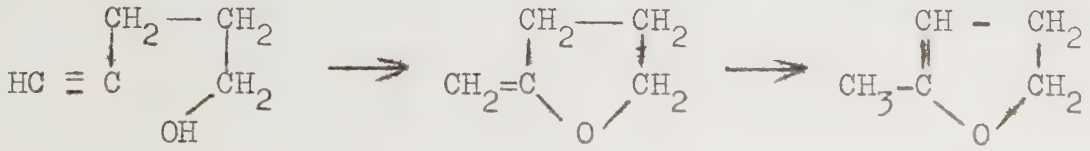
3°/- Cyclisation des alcools γ-acétyléniques vrais en dihydrofurannes

L'isomérisation des alcools γ-éthyléniques en polyalcoyl-tétrahydrofurannes se fait aisément en traitant l'alcool par l'acide sulfurique dilué (73), par l'acide chlorhydrique (75) ou iodhydrique (74), par l'acide phosphorique (76). M.M. Colonge et Lagier(99) ont étudié cette isomérisation.

L'isomérisation se fait par l'intermédiaire du glycol et on a pu isoler ce glycol (77) dans certains cas.

Nous avons vu que la cétone γ-acétylénique pouvait s'isomériser en diméthyl-2.5 furanne sous l'influence de l'acide phosphorique (comme pour les alcools γ-éthyléniques); d'autre part, les alcools γ-acétyléniques peuvent s'hydrater en alcools γ-cétoniques et ces alcools cétoniques donnent par simples distillation un dihydrofuranne; on pouvait penser que les alcools γ-acétyléniques traités par l'acide phosphorique donneraient des dihydrofurannes. Cependant une distillation de l'alcool γ-acétylénique sur de l'acide phosphorique conduit à l'ényne.

R. Paul et Normant ont montré qu'il était possible d'isomériser les alcools γ-acétyléniques en les distillant sur des traces d'amidure de sodium (78). Paul et Normant partent de l'idée que les triples liaisons fixent une molécule d'alcool en présence d'alcoolate métallique. Effectivement par distillation du pentynol en présence d'amidure de sodium ils obtiennent un mélange de méthényl-2 tétrahydrofuranne et de méthyl-2 dihydro-4.5 furanne isomère stable du précédent.



(I) (II)

Isomérisation du pentynol (78)

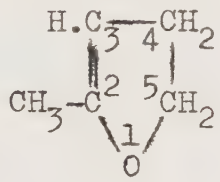
On distille simplement l'alcool en présence de 3 à 5% d'amidure de sodium. Le furanne qui distille est rectifié.

Au cours de la distillation, la température au sommet de la colonne oscille entre 82° et 95° suivant la vitesse de distillation. Avec une distillation lente la température se fixe à 82°. Si on accélère la température monte à 95° et retombe à nouveau à 82° si on réduit la vitesse. La forme thermostable est la forme II.

On distille toujours lentement pour n'avoir que la forme stable.

Les rendements en dihydrofuranne varient de 40 à 50%

Méthyl-2 dihydro-4.5 furanne C_5H_8O



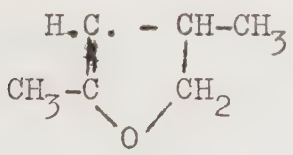
Liquide, $E_{760} = 82°$; $d_4^{20} = 0,905$; $n_D^{20} = 1,4328$.

RM. calc. 24,26 ; obs. 24,12

Isomérisation du méthyl-2 pentynol-1 et de l'éthyl-2 pentynol-1.

Comme ci-dessus et on obtient les composés suivants:

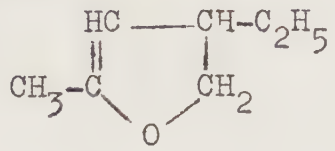
Diméthyl-2-4 dihydro 4.5 furanne $C_6H_{10}O$



Liquide, $E_{760} = 97°$; $d_4^{20} = 0,872$; $n_D^{20} = 1,4330$.

RM. calc. 28,88 ; obs. 29,19.

Méthyl-2 éthyl-4 dihydro-4.5 furanne $C_7H_{12}O$



Liquide, E_{760} = 113° ; d_4^{20} = 0,870 ; n_D^{20} = 1,4345.

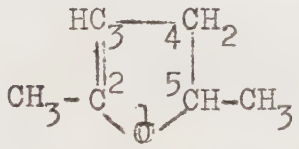
RM. calc. 33,50; obs. 33,56.

Les alcools secondaires γ-acétyléniques vrais se comportent de la même façon.

Isomérisation de l'hexyne-5 ol-2 du méthyl-3 hexyne-5 ol-2 et de l'éthyl-3 hexyne-5 ol-2

Ces isomérisations sont conduites de la même façon que pour le pentynol et nous obtenons:

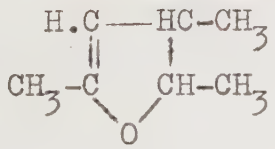
Diméthyl-2.5 dihydro-4.5 furanne $C_6H_{10}O$



Liquide, E_{760}= 90°-92° ; d_4^{20}= 0,8685; n_D^{20} = 1,4248

RM. calc. 28,88 ; obs. 28,84

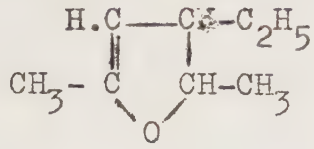
Triméthyl-2-4.5 dihydro-4.5 furanne $C_7H_{12}O$



Liquide, E_{760}= 102°; d_4^{20}= 0,841 ; n_D^{20}= 1,4091

RM. calc. 33,50 ; obs.= 32,93

Diméthyl-2.5 éthyl-4 dihydro-4.5 furanne $C_8H_{14}O$



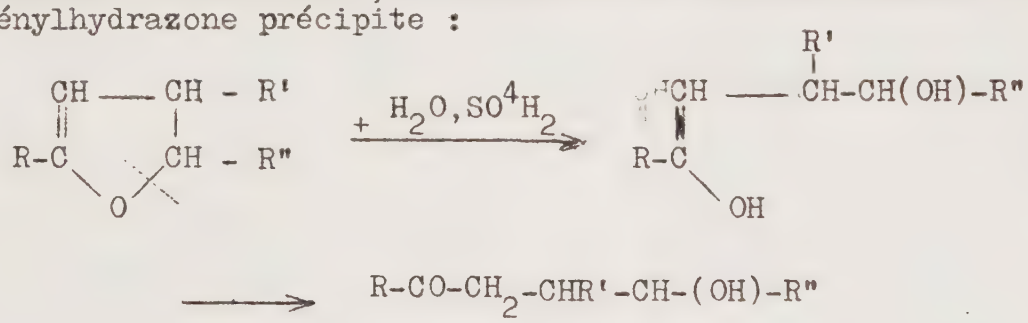
Liquide, E_{760} = 118°; d_4^{20} = 0,8594; n_D^{20} = 1,4240.

RM. calc. 38,11 ; obs.= 37,42.

4°/- Transformation de ces dihydrofurannes en alcools γ-cétoniques

L'hydrolyse des dihydrofurannes est une opération facile par l'action de l'acide sulfurique dilué. Elle a été faite par Paul et Tchelitcheff (80) pour le méthyldihydrofuranne (dérivé du pentynol). L'hydrolyse portant sur de petites quantités, on n'isole pas l'alcool γ-cétonique libre mais sa dinitro-phénylhydrazone.

Le mode opératoire est le suivant: dans 5 cc d'acide sulfurique normal on ajoute goutte à goutte en refroidissant 1 gr. de dihydrofuranne. Le mélange est exothermique. A la solution obtenue on ajoute 100 cc. d'alcool contenant en solution 2 gr de dinitrophenylhydrazine et 2 cc d'acide chlorhydrique de densité 1,19. Après quelques minutes d'ébullition, on filtre et au refroidissement la dinitrophénylhydrazone précipite :



Des 6 polyalcoyldihydrofurannes obtenus, 3 nous ont donné des dinitrophenylhydrazones cristallisées ce sont:

- le méthyl-2 dihydro furanne (80
- le diméthyl 2.4. dihydro furanne
- le diméthyl 2.5 dihydro 4-5 furanne

a)- Dinitro phényl hydrazone du pentanol-1 one-4 $C_{II}H_{I4}O_5N_4$

Solide, F = 150°, déjà préparée par Paul et Normant (80)

b)- Dinitro phényl hydrazone de l'hexanol-2 one-5. $C_{12}H_{16}O_5N_4$

Solide, F = 118°; Calculé N % 18,87 ; trouvé 18,53

Ce cétone-alcool a été préparé par Lipp et Scheller (81) qui ont reconnu que par chauffage il donne un anhydride à odeur de camphre. C'est certainement le dihydrofuranne que nous avons préparé plus haut. Ils indiquent 70° comme point d'ébullition ce qui est manifestement erroné.

La semicarbazone de ce cétol ayant été obtenue par Lipp et Scheller nous l'avons également préparée et nous trouvons

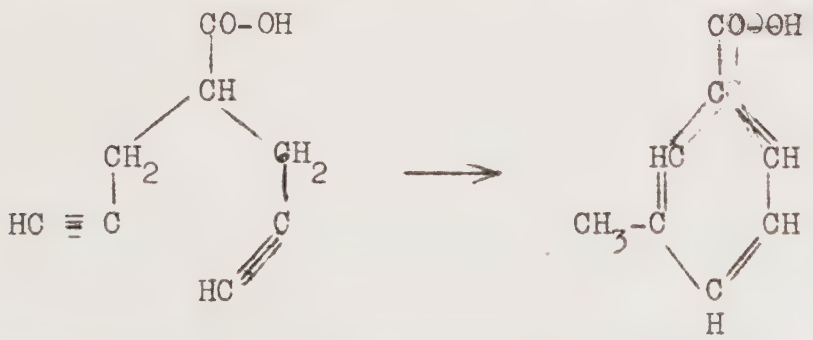
F = 149°-150°; (Lipp et Scheller = 149°).

c)- Dinitrophenylhydrazone du méthyl-2 pentanol-1 one-4 $C_{12}H_{16}O_5N_4$

Solide, F = 104°. N% calculé 18,87 ; trouvé 19,00.

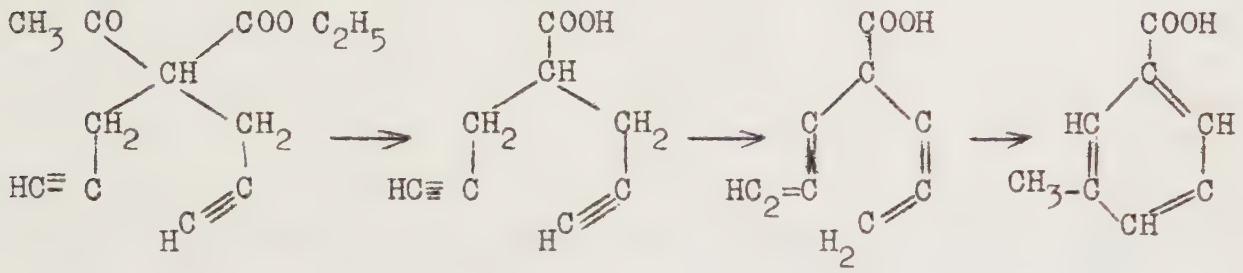
5°/- Cyclisation du dipropargylacétylacétate d'éthyle

En traitant par l'eau à l'ébullition l'acide dipropargylacétique Perkin et Simonsen (79) ont obtenu de l'acide m-toluique



Comme pour la cyclisation du propargylacétylacétate d'éthyle nous avons traité à reflux pendant 2h. le dipropargylacétyl acétate d'éthyle avec de la soude à 30%. Après acidification on extrait à l'éther et on recueille en partant de 10 gr.d'ester 6,5 gr.d'acide ce qui donne un rendement presque théorique. L'acide obtenu est bien l'acide métatoluique , F = 111°.

La formation de cet acide s'interprête en passant par l'acide dipropargylacétique et la forme diallénique de ce dernier



La même opération effectuée sur l'allylpropargylacétyl acétate d'éthyle et sur la propyne-hexynone n'a donné lieu à aucune cyclisation.

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

CHAPITRE VII

ACTION DU CHLORURE DE PROPARGYLE SUR LES PHENATES ALCALINS

L'action du chlorure de propargyle sur les phénates alcalins conduit normalement aux éthers oxydes d'aryle et de propargyle.

L'éther oxyde de phényle et de propargyle a été préparé pour la première fois par Henry (40) par saponification de dérivés bromés du propane. En 1932, L.Bert et E.Andor obtiennent le phenoxypropyne (41) à partir de l'oxyde de phényle et de ß-chlorallyle par un traitement par le sodium dans l'éther ou mieux dans le toluène. Les caractéristiques du produit obtenu par Henry diffèrent beaucoup des caractéristiques du phenoxypropyne de Bert et Andor. Ceux-ci pensent que le produit obtenu par Henry était un éther oxyde très impur. L'éther oxyde de phényle et de propynyle que nous avons préparé par synthèse directe est analogue à celui de Bert et Andor. Nos dosages de la fonction acétylénique vraie confirment la pureté du produit.

Nous avons préparé en outre le paraméthylphénoxy-propyne et le ß-naphtoxypropyne.

Les esters oxydes d'aryle et d'alcoyle s'obtiennent par action des halogénures d'alcoyles sur les phénates alcalins. Ces phénates alcalins sont obtenus soit par action du sodium sur le phénol dans un solvant inerte, soit par simple dissolution du phénol dans l'acétone et action du carbonate de potassium.

Dans notre préparation nous adoptons la méthode que Claisen (42) a indiquée pour l'oxyde d'allyle et de phényle.

Signalons de suite que nous n'avons pas pu provoquer sur ces oxydes une transposition analogue à celle de Claisen pour les éthers oxydes d'aryle et d'allyle. On sait, en effet que l'éther oxyde de phényle et d'allyle par exemple, chauffé longtemps à son point d'ébullition, sous atmosphère inerte, s'isomérise en O-allylphénol:

I°/- Oxydes d'aryle et de propargyle

Préparation de l'oxyde de phényle et de propargyle

Phénol (2 mol.)	188 gr.
Chlorure de propargyle (2 mol)	I49 gr.
CO_3K_2 anhydre	280 gr.
Acétone	300 cc.

Le mélange de ces réactifs est chauffé à l'ébullition à reflux pendant 8 h. (au bain-marie).

On chasse ensuite l'acétone, on reprend à l'eau et on extrait à l'éther, on lave à la soude diluée puis à l'eau et on sèche sur carbonate de potassium finalement on distille sous vide:
Rendement 75%

Phenoxy-3 propyne C_9H_8O

$C_6H_5-O-CH_2-C \equiv CH$ (40)(41)

Liquide, $E_{25} = 92°$; $d_4^{20} = 1,0248$; $n_D^{20} = 1,5360$.

Henry = E_{760} $d^6 = 1,246$

Bert et Andor = $E_{23} = 98°$; d_4^9 1,0427 ; $n_D^9 = 1,5396$.

RM. calc. 39,80 ; obs. 40,10

C_9H_8O- H acétylénique % , calculé 0,757 ; trouvé 0,752.

Préparation de l'oxyde de paratolyle et de propynyle

Action du chlorure de propargyle sur le paracrésol-
Opération identique à la préparation du phénoxypropyne.
Rendement 64%.

Paracrésoxy-3 propyne-1

$CH_3-C_6H_4-O-CH_2-C \equiv CH$

Liquide huileux , E_{23} = 102° ; d_4^{20} 1,0060; n_D^{20} 1,5300.

RM. calc. 44,42 ; obs.=44,83

$C_{10}H_{10}O$ - H acétyl %, calculé 0,687 ; trouvé 0,683

Préparation de l'oxyde de β-naphtyle et de propargyle

A partir du β-napthol et du chlorure de propargyle comme ci-dessus, Rendement 62%.

L'éther oxyde est purifié par cristallisation fractionnée dans l'alcool.

β-naphtoxy-3 propyne-1 $C_{13}H_{10}O$

$$C_{10}H_7\ O\text{-}CH_2\text{-}C \equiv CH$$

Solide blanc, F = 60° ; E_{25} = 164° (décomp.).

H acétylénique % , calculé 0,549 ; trouvé 0,546.

2°/- Aryloxyacétones .

L'hydratation des aryloxypropynes conduit normalement aux aryloxyacétones.

Les aryloxyacétones ont un certain intérêt par suite de leur transformation possible en coumarine.

Elles se préparent par action de la monochloracétone sur le phénate de soude, la réaction étant conduite dans le phénol,(43) le toluène (44) ou le benzène (45). Les rendements sont généralement mauvais et certains auteurs améliorent ces rendements en faisant agir la monochloracétone sur le phénol en présence d'agents alcalins qui sont ajoutés soit en bloc au début, soit par parties au cours de la réaction (46). Enfin un dernier progrès a été apporté (90 à 95% de rendement) par l'addition d'iodure de potassium au milieu réactionnel(47).

On peut également préparer les aryoxyacétones par oxydation

d'éthers oxydes à fonction éthylénique ou d'éthers oxydes alcools (48).

Hydratation du phénoxypropyne

$$C_6H_5\ O\ CH_2\text{-}C \equiv CH + H_2O \longrightarrow C_6H_5.O.CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$$

L'hydratation est effectuée par le réactif de Denigès comme dans les hydratations précédentes (carbures ou acides); on fait tomber l'éther oxyde (20 gr.) dans 100 cc. de réactif de Denigès, porté à l'ébullition. On maintient l'ébullition 1h. après la fin de l'addition; on extrait à l'éther et on rectifie sous vide.

Rendement 36% (on récupère 40% de l'éther oxyde mis en oeuvre)

Phénoxyacétone $C_9H_{10}O_2$ (43)
déjà préparée par d'autres voies

$$C_6H_5.O.CH_2\text{-}CO\ CH_3$$

Liquide: E_{23}=119°-120° ; d_4^{20} 1,0884 ; n_D^{20} = 1,5263.

$C_9H_{10}O_2$

Semicarbazone F = 176°

$C_{10}H_{13}O_2N_3$- N%, calculé 20,3 ; trouvé 20,49.

Hydratation du p-méthylphénoxypropyne

$$_p\ CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}C \equiv CH + H_2O \longrightarrow {}_p\ CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}O.CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$$

On opère comme précédemment; rendement 30%.

p-crésoxyacétone $C_{10}H_{12}O_2$ (43)

$$CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$$

Liquide , E_{25}= 130° ; d_4^{20} 1,0 412 ; n_D^{20} 1,5220.

Semicarbazone - F = 188°-189°

$C_{II}H_{I5}O_2N_3$- N%, calculé 19,0 ; trouvé 18,98 .

Hydratation du β-naphtoxypropyne

L'hydratation du β-naphtoxypropyne n'a pu être réalisée par le réactif de Denigès, mais nous avons utilisé la méthode de Myddleton et Barret (100) qui consiste à traiter l'acétylénique en solution dans l'acide acétique glacial par une solution d'acétate mercurique.

10gr.d'éther oxyde sont mis en solution dans 25 cc d'acide acétique. On ajoute 40 gr.d'oxyde mercurique dissous dans 225 cc. d'acide acétique. On chauffe 5 h. au bain-marie bouillant. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique et on verse dans l'eau. La cétone est extraite à l'éther. Rendement 20%.

β-naphtoxyacétone $C_{I3}H_{I2}O_2$
(régénéré de la semicarbazone)

$C_{I0}H_7$-O-CH_2-CO-CH_3 solide F = 78°

(Hurd Perletz 75°-77° (47)
(Bradsher 69°-72° (46)

Semicarbazone 211°-212°

$C_{I4}H_{I5}O_2N_3$ N% calculé 16,34 ; trouvé I6,22 .

Oxime, F = 121°.

-=-=-=-=-=-=-=-=-

CHAPITRE VIII

ACTION DU CHLORURE DE PROPARGYLE SUR LES CETONES SODÉES

Lorsque nous avons fait agir le chlorure de propargyle sur une cétone, sodée par l'amidure de sodium, nous pensions obtenir les réactions suivantes : (64)

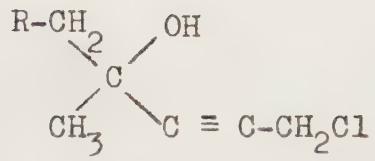
$$\text{I}\quad \begin{cases} R\text{-}CO\text{-}CH_2R' + NH_2^- \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}\bar{C}H\text{-}R' + NH_3 \\ R\text{-}CO\text{-}\bar{C}H\text{-}R' + CH \equiv C\text{-}CH_2\,Cl \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}\overset{R'}{\overset{|}{C}}H\text{-}CH_2\text{-}C \equiv CH \end{cases}$$

Cette réaction pouvant d'ailleurs se continuer jusqu'à ce que les hydrogènes portés par les 2 atomes de carbone voisins du groupement carbonyle soient complètement substitués.

Cette alcoylation des cétones sodées par l'amidure de sodium est normale avec les chlorures d'alcoyles. Le chlorure de propargyle se comporte avec les dérivés sodés des esters acétyl acétiques, ou maloniques, comme un chlorure d'alcoyle; d'autre part, comme nous l'avons montré plus haut le chlore du chlorure de propargyle est plus mobile que celui du chlorure d'allyle.

Malgré cela le chlorure de propargyle réagit sur les cétones sodées par son groupement Ethynyle (65)

$$\text{II}\quad \begin{cases} R\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3 + NH_2Na \longrightarrow R\text{-}CH{=}C(CH_3)\text{-}ONa \\ R\text{-}CH(CH_3)\text{-}C\text{-}ONa + HC \equiv C\text{-}CH_2Cl \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}C(CH_3)(ONa)\text{-}C{=}C\text{-}CH_2Cl \longrightarrow \end{cases}$$

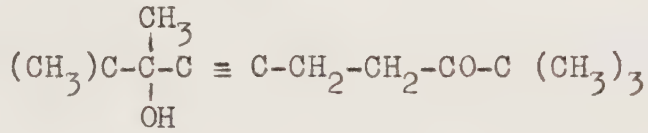


Au-delà d'une certaine température les deux réactions se produisent simultanément. A 0° c'est la réaction II qui se produit avec la plus grande vitesse et l'on obtient finalement des dialcoyl (γ)-chloropropynylcarbinols.

Comme nous venons de le voir la réaction peut se faire par les 2 extrêmités du chlorure de propargyle, nous ajoutons dans un premier essai à une molécule de pinacolone sodée 1,3 mol. de chlorure de propargyle.

Dans un 2ème essai nous ajoutons 1 mol. de chlorure de propargyle pour 1 de pinacolone sodée et nous refroidissons.

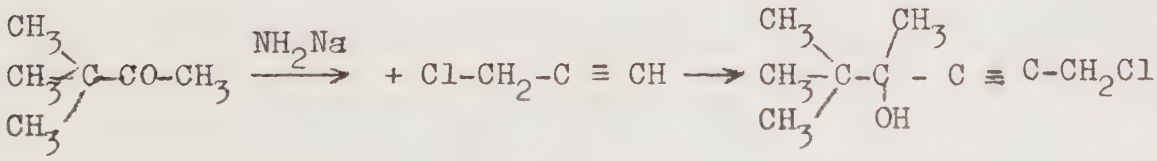
Dans un 3ème essai nous avons encore diminué la quantité de chlorure de propargyle dans l'espoir d'obtenir le produit suivant:



Mais nous obtenons toujours l'alcool chloré. Enfin dans un 4ème essai nous revenons aux premières quantités 1,3 de chlorure de propargyle pour 1 de pinacolone sodée mais nous refroidissons; le rendement en carbinol chloroacétylénique se stabilise autour de 40 %.

I°/- <u>Dialcoyl (γ)-chloropropynylcarbinol</u>
<u>Action du chlorure de propargyle sur la pinacolone sodée</u>

<u>Réaction</u>



<u>Mode opératoire</u>

a)- On fait tomber goutte à goutte 0,5 mol.de pinacolone(50gr.)dans une suspension de 0,55 mol.d'amidure de sodium(21,5g) dans 300 cc.

d'éther anhydre. L'ammoniac se dégage; on laisse ensuite réagir pendant 4 h. à reflux. On recueille 90% de l'ammoniaque théorique. On ajoute 0,65 mol. de chlorure de propargyle (50gr) à la température ambiante, puis on laisse 3 h. au bain-marie à reflux. On décompose sur glace, acidifie, extrait la couche aqueuse à l'éther . Après évaporation de l'éther on obtient un produit visqueux indistillable.

b)- On ajoute seulement à la pinacolone sodée (0,75 mol.) soit 75 g, 0,75 mole de chlorure de propargyle soit 55 g. , l'addition est faite entre 0° et 5°, on laisse réagir à 0° pendant 3 heures. Le traitement ultérieur est le même que ci-dessus, décomposition sur glacen acidification, extraction à l'éther et distillation. On obtient sous 25 mm:

a/ pinacolone 5 g.
b/ 110-111° 17 g.
c/ résidu

Le résidu dégage de l'acide chlorhydrique et est indistillable sans décomposition.

c)- dans un 3ème essai on ajoute 0,33 mol. de chlorure de propargyle (24,5 gr) pour 1 mol. de pinacolone (100 gr.), l'addition étant faite entre 0° et 5° et on laisse 1h. à 0°. On obtient sous 25 mm,19 gr.de fraction bouillant entre 105 et 114°; soit un rendement de 50%.

d)- Enfin, dans un 4ème essai, nous avons ajouté 1,3 mol de chlorure de propargyle (97,5) pour 1 mol.de pinacolone (100g.) à -5°. Durée de l'addition 3/4 h. et nous avons décomposé aussitôt sur glace.

On recueille, entre 110°-115°, sous 25mm, 32,5 g.d'alcool; soit un rendement de 37 %.

<u>Triméthyl-2.2.3. chloro-6 hexyne-4 ol-3</u> $C_9H_{15}OCl$

$$(CH_3)_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH)-C \equiv C-CH_2Cl$$

Liquide, E_{25} = 110°-112° ; d_4^{20} 1,000 ; n_D^{20} = 1,4755.

RM. calc. 48,15; obs. 49,17

$C_9H_{15}OCl$ - Chlore % , calculé 20,3 ; trouvé 19,6 .

Condensation du chlorure de propargyle sur le dérivé sodé de la diéthylcétone

essai d)- La réaction est conduite comme pour la pinacolone

Rendement 32 %

Ethyl-3 chloro-6 hexyne-4 ol-3 $C_8H_{13}OCl$

$(C_2H_5)_2C(OH).C \equiv C-CH_2Cl$

Liquide, $E_{28} = 115°$; d_4^{20} 1,0227 ; $n_D^{20} = 1,4720$.

RM. calc. 43,53 ;obs. = 43,95

$C_8H_{13}OCl$ - chlore %, calculé 22,05 ; trouvé 21,3.

Condensation du chlorure de propargyle sur la propylméthylcétone

Comme ci-dessus ; rendement 31 %.

Méthyl-4 chloro-1 heptyne-2 ol-4 $C_8H_{13}OCl$

$CH_3\ CH_2\ CH_2-C(CH_3)(OH).C \equiv C-CH_2Cl$

Liquide, $E_{30} = 126°$; $d_4^{20} = 1,007$; $n_D^{20} = 1,4714$.

$C_8H_{13}OCl$ - chlore %, calculé 22,05 ; trouvé 20,9.

2°/- Action des Amines sur les alcools chlorés

L'action d'une amine secondaire sur les alcools chlorés précédents nous conduits aux amines tertiaires selon la réaction générale suivante :

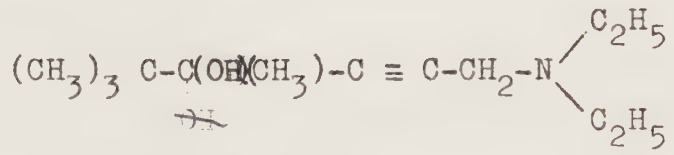
$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C(OH)-C \equiv C-CH_2Cl + {}_2NH(C_2H_5)_2 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C(OH)-C\equiv C-CH_2-N(C_2H_5)_2 + NH(C_2H_5)_2,HCl$$

Nous avons fait agir la diéthylamine sur les 3 alcools chlorés dérivant de la pinacolone, de la méthylpropylcétone et de la diéthylcétone.

Action de la diéthylamine sur le triméthyl-2.2.3 chloro-6 hexyne-4 ol 3

Nous mettons en solution 35 gr.de l'alcool chloré dans 200 cm3 de benzène et nous ajoutons 30 gr.de diéthylamine; nous laissons réagir 48 h. à la température ambiante. Nous filtrons et nous récupérons la quantité théorique de chlorhydrate de diéthylamine; nous distillons le benzène à la pression ordinaire, puis nous distillons l'amine sous vide; nous recueillons sous 30mm entre 142° et 145°,25 gr. d'amine soit un rendement de 60%.

Diéthylamino-1 triméthyl-4.5.5 hexyne-2 ol-4 $C_{13}H_{25}ON$



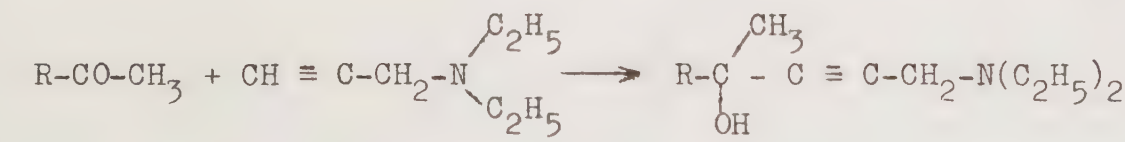
Liquide visqueux; E_{30}= 145°; d_4^{20} 0,9012 ; n_D^{20}= 1,4658.

$C_{13}H_{25}ON$- N% , calculé 6,6 ; trouvé 6,47 .

Dans le but d'obtenir directement l'amine ci-dessus par action de la N.diéthylpropargylamine sur une cétone sodée nous avons préparé la N.diéthylpropargylamine:

$$CH \equiv C\text{-}CH_2\text{-}Cl + {}_2NH\ (C_2H_5)_2 \longrightarrow NH(C_2H_5)_2,ClH + CH \equiv C\text{-}CH_2\text{-}N(C_2H_5)_2$$

et



La préparation de la N-diéthylpropargyl amine a été brevetée en 1939 (87). Cette préparation fait intervenir l'action de l'acétylène sur l'ammoniaque en présence d'aldéhyde ou de cétone par passage sur des métaux lourds du Ier ou du 2ème groupe. En 1950 R.F.Parcell et C.B.Pollard (102) l'obtiennent par action de la diéthylamine sur la dibromo 1.2 propène -2 puis par action de l'amidure de sodium (Rendement 82%). Enfin V.Wolff (103) en 1952 fait agir sur le chlorure de propargyle de la diéthylamine dans l'alcool méthylique en présence

de carbonate de potasse. Rendement 26%. ~~Cette préparation fait intervenir l'action de l'acétylène sur l'ammoniaque en présence d'aldéhyde ou de cétone par passage sur des métaux lourds du Ier ou du 2ème groupe.~~

Pour obtenir la N-diéthylpropargylamine nous avons condensé le chlorure de propargyle sur la diéthylamine.

A 18,5 de chlorure de propargyle en solution dans 50 cc.de benzène on ajoute 36,5 gr. de diéthylamine dans 100 cc.de benzène. Il précipite du chlorhydrate, soit 78% de la quantité théorique. On évapore le benzène et on recueille à nouveau 7 gr.de précipité soit 27gr. en tout, donc la quantité théorique. Après avoir chassé complètement le benzène on distille à la pression ordinaire.

La N-diéthylpropargylamine est recueillie entre 115-122°, poids 10 gr., soit un rendement de 36%.

N-diéthylpropargylamine $C_7H_{13}N$

$$HC \equiv C-CH_2-N(C_2H_5)_2$$

Liquide; $E_{760} = 120°$; $d_4^{20} = 0,8154$; $n_D^{27,5} = 1,4418$.
(Wolff(103) 120°)

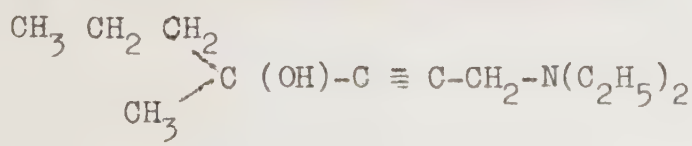
$C_7H_{13}N$ - N% , calculé 12,6 ; trouvé 11,9.

La diéthylpropargylamine a été condensée sur la pinacolone sodée mais à la rectification il ne passe que quelques gouttes avant 150° sous 30mm.Nous n'avons donc pu obtenir le corps cherché.

Action de la diéthylamine sur la méthyl-4 chloro-1 heptyne-2 ol-4

On fait agir comme précédemment 20,5gr.de chlorure et 18,6 de diéthylamine en solution dans le benzène, on laisse 3 jours en contact à la température ordinaire. On recueille par filtration 14 gr. de chlorhydrate de diéthylamine(quantité théorique); après évaporation du benzène, on distille sous vide et l'on obtient l'amine entre 140° et 145°,18 gr. soit un rendement de 72 %.

Diéthylamino-1 méthyl-4 heptyne-2 ol-4 $C_{12}H_{23}ON$



Liquide, E_{35} = 145°; d_4^{20} = 0,8922 ; $n_D^{23,5}$ = 1,4640; n_D^{20} = 1,4663

$C_{12}H_{23}ON$ - N% , calculé 7,10 ; trouvé 6,85 .

Action de la diéthylamine sur l'éthyl-3 chloro-6 hexyne ol-3

Comme précédemment en partant de 34 gr de chlorure et de 30,9 gr de diéthylamine on obtient un précipité de 23 gr. de chlorhydrate et l'amine distille sous 35 mm entre 140° et 141°; 27 gr. soit un rendement de 65%.

Diéthylamino-1 éthyl-4 hexyne-2 ol-4 $C_{12}H_{23}ON$

$$(C_2H_5)_2N-CH_2-C \equiv C-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-(C_2H_5)_2$$

Liquide; E_{35} 141° ; d_4^{20} 0,9039 ; n_D^{20} = 1,4685

$C_{12}H_{23}ON$ - N% , calculé 7,10 ; trouvé 6,70 .

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

CHAPITRE IX

DOSAGE DE LA FONCTION ACETYLENIQUE VRAIE

Les dosages de la fonction acétylénique vraie utilisent la formation de dérivés métalliques (cuivre,argent ou mercure) et à la base de tous les procédés, nous trouvons d'abord la méthode de Behal (82) qui consiste à faire agir sur le composé acétylénique une solution alcoolique de nitrate d'argent. On peut ensuite peser le précipité, mais le complexe argentique est explosif à sec. On peut doser l'argent dans le précipité (84) en le transformant en chlorure d'argent ou bien on peut doser l'excès de nitrate d'argent si on connait le titre initial de la solution. En 1897 Chavastelon (83) propose de doser l'acidité libérée par la réaction

$$R\text{-}C \equiv CH + {}_2NO_3Ag \longrightarrow NO_3H + R\text{-}C \equiv C\ Ag,\ NO_3Ag$$

C'est cette méthode qui est la plus commode, la plus généralement employée. Mais très souvent la présence de corps réducteurs même en très faible quantité, aldéhyde par exemple, gêne considérablement le dosage en précipitant de l'argent métallique et dans le cas du dosage volumétrique, il est difficile de saisir le virage. C'est ainsi qu'il nous a été impossible de doser l'alcool propargylique même sur un échantillon convenablement rectifié. Pour éviter cette coloration noire du milieu on a essayé de supprimer les sels d'argent solubles susceptibles de perturber le dosage, en introduisant des sels d'argent insolubles comme le benzoate d'argent.(85). Enfin Marsrak et Koulkes (86) proposent une nouvelle méthode, qui utilise la formation de complexe argentique avec l'éthylène diamine.

Une autre méthode (99) volumétrique consiste à ajouter à la solution alcoolique de l'acétylénique à doser une solution alcaline d'iodomercurate de potassium et à déterminer la consommation de potasse suivant l'équation:

$$2\ R.C \equiv CH + Hg\ I_4K_2 + {}_2KOH \longrightarrow 2(R.C \equiv C)Hg + {}_4IK + {}_2H_2O$$

Nous avons utilisé la méthode au nitrate d'argent avec

dosage de l'acidité libérée. Cette méthode nous a donné des résultats corrects, sauf pour les alcools acétyléniques

alcools primaires $CH \equiv C-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-CH_2OH$

alcools secondaires $CH \equiv C-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-CHOH-CH_3$

et alcools tertiaires $HC \equiv -C-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\OH\end{cases}$

pour tous ces alcools les résultats sont trop faibles et une coloration noire apparaît qui gêne le virage.

Nous avons essayé de déterminer le point de virage en utilisant une méthode conductimétrique. La mise au point de ce dosage a été faite sur l'alcool propargylique(qui ne se prête d'ailleurs pas au dosage direct) et sur le méthylbutynol.

Nous pesons de 0,001 à 0,002 mol de l'acétylénique, nous ajoutons 35 cc. de nitrate d'argent à 100 gr. par litre et 65 cc. d'alcool à 95°. Le titrage se fait en suivant la conductibilité du mélange pendant l'addition de soude N/10. Les résultats sont portés sur un graphique et traduits en H acétylénique %.

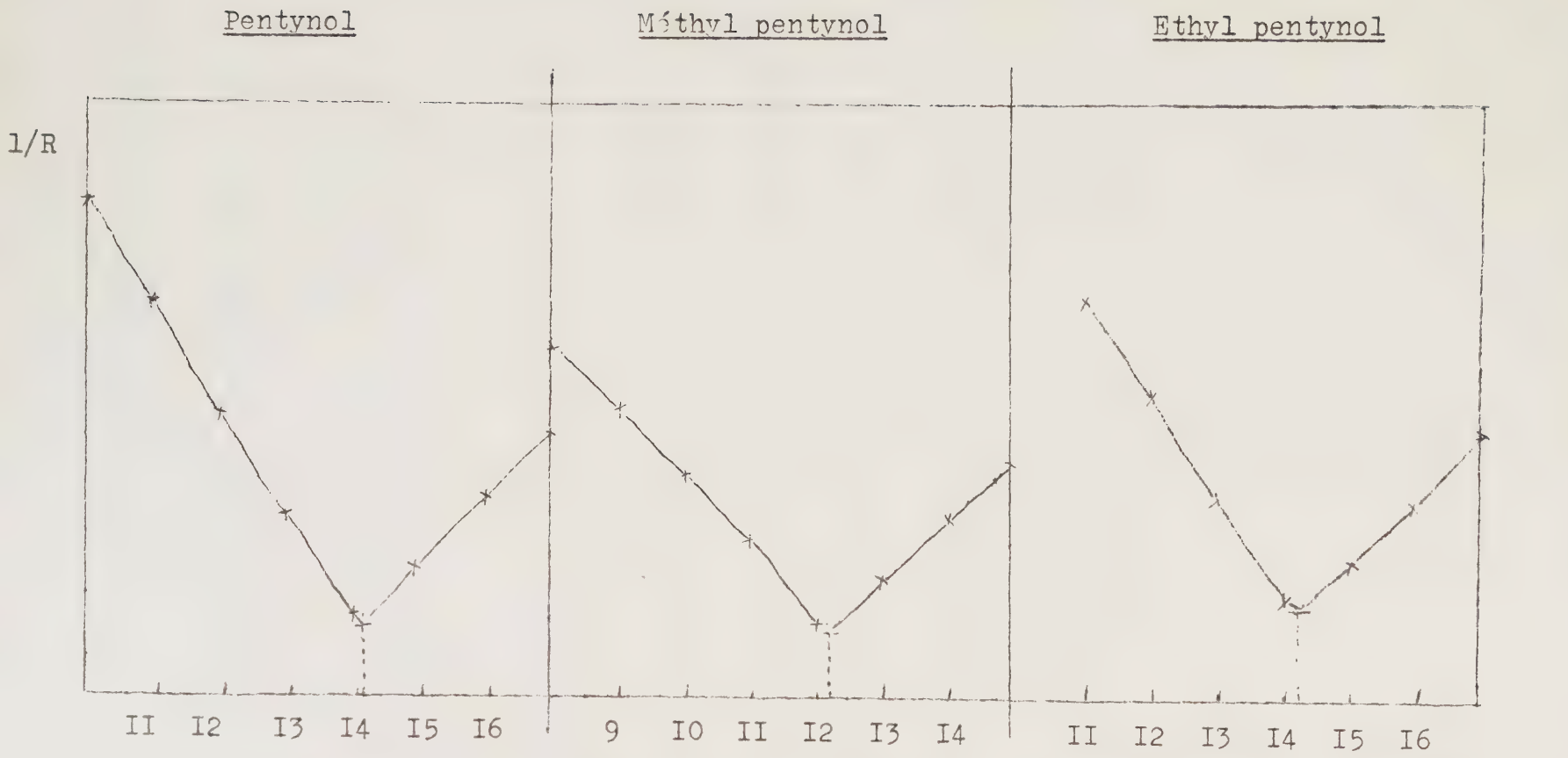
Dans les tableaux ci-après nous donnons les volumes de soude ajoutés et les conductibilités correspondantes. L'appareil utilisé est un simple pont de Wheastone de laboratoire utilisant une source à 1000 périodes/seconde et l'appareil de zéro est un écouteur téléphonique.

Alcool propargylique 77 mg

cc NaOH N/10 calculés : I3,7
trouvés : I3,8

Méthyl butynol I52,5 mgr.

cc NaOH N/10 calculés : I8,I
trouvés : I7,9



Pentynol I34 mg
cc NaOH N/10 calculés :I5,9
trouvés :I4,I

Méthyl pentynol I28 mg.
cc NaOH N/10 calculés: I3,2
trouvés : I2,2

Ethyl pentynol I63 mg
cc NaOH N/I0 calculés: I4,5
trouvés : I4,2

CONCLUSIONS GENERALES

L'étude que nous avons entreprise se proposait de montrer qu'il était possible d'utiliser à des fins synthétiques la condensation du chlorure de propargyle sur les dérivés sodés des esters acétylacétylacétiques , des esters maloniques, des phénols et des cétones.

Nous avons d'abord mis au point une préparation du chlorure de propargyle et confirmé les constantes physiques récemment données par Hatch et Chiola (10).

Nous avons ensuite mis en relief les points suivants:

I°)- La condensation du chlorure de propargyle sur les esters acétylacétiques se fait aisément, mais les esters α -alcoyl acétylacétiques obtenus sont très sensibles à la coupure éthérée.

2°)- On passe facilement des esters précédents aux cétones γ -acétyléniques et nous avons donné le procédé qui fournit les meilleurs rendements.

3°)- Pour la préparation d'esters d'acides γ -acétylèniques vrais on peut utiliser les esters acétylacétiques substitués; les acides eux-mêmes sont obtenus à partir des esters maloniques correspondants.

4°)- L'obtention d'alcools primaires γ -acétyléniques vrais a été faite par réduction à l'hydrure de lithium et d'aluminium et aussi à l'hydroborure de potassium des esters γ -acétyléniques vrais. Nous avons montré dans le cas des esters γ -acétyléniques que ces hydrures sont sans action sur la triple liaison.

5°)- Par réduction des cétones à l'aide de l'isopropylate d'aluminium qui est sans influence sur la triple liaison, on obtient les alcools secondaires γ -acétyléniques vrais.

6°)- Les alcools primaires et secondaires γ -acétyléniques vrais se cyclisent (comme cela a été fait sur le pentynol par R.Paul) en mono-, di- ou trialcoyl-dihydrofurannes.

7°)- Les alcools tertiaires γ -acétyléniques vrais ont été préparés

par réduction des cétones à l'aide des composés organomagnésiens mixtes.

8°)- Les alcools tertiaires ci-dessus ont été transformés en β-énynes dont nous avons étudié quelques propriétés.

9°)- Nous avons en particulier confirmé la constitution d'une cétone β-éthylénique en la préparant par hydratation d'une β-ényne.

I0°)-Les cétones γ-acétyléniques se cyclisent en dialcoylfurannes par action isomérisante de l'acide phosphorique.

II°)-L'ester propynylacétyl-acétique se cyclise par action de la soude, en acide uvique.

I2°)-Des éther-oxydes mixtes d'aryle et de propynyle ont été préparés ainsi qu'une série de phénoxyacétones par hydratation de ces éther-oxydes.

I3°)-Le chlorure de propargyle se condense sur les cétones sodées par sa fonction acétylénique, alors que sur les autres dérivés sodés il réagit par le chlore avec élimination du chlorure de sodium.

I4°)-A partir des alcools chlorés acétyléniques, nous avons obtenus une série d'amines tertiaires acétyléniques à fonction alcool.

I5°)- Les corps nouveaux préparés ont été rassemblés dans les tableaux suivants.

CORPS NOUVEAUX PREPARÉS

	formule brute	E	$d_4^{20°}$	$n_D^{20°}$	F
I°) Hydrocarbure					
Méthyl-2 hexène-2 yne-5	C_7H_{10}	100°-101°/760	0,7717	1,4464	
Diméthyl-2.3 hexène-2 yne-5	C_8H_{12}	112°-113°/760	0,7883	1,4293	
Méthyl-2 éthyl-3 hexène-2 yne-5	C_9H_{14}	126° /760	0,7996	1,4348	
2°) Alcools					
Méthyl-2 pentyn-4 ol-1	$C_6H_{10}O$	159°/760	0,8992	1,4450	
Ethyl-2 pentyne-4 ol-1	$C_7H_{12}O$	174°/760	0,9016	1,4485	
Hexyne-1 ol-5	$C_6H_{10}O$	152°/760	0,9904	1,4426	
Méthyl-4 hexyne-1 ol-5	$C_7H_{12}O$	164°/760	0,9017	1,4442	
Ethyl-4 hexyne-1 ol-5	$C_8H_{14}O$	176°/760	0,9020	1,4402	
Méthyl-2 hexyne-5 ol-2	$C_7H_{12}O$	67°/20	0,8886	1,4447	
Diméthyl-2.3 hexyne-5 ol-2	$C_8H_{14}O$	75-78°/20	0,9073	1,4474	
Méthyl-2 éthyl-3 hexyne-5 ol-2	$C_9H_{16}O$	88/22	0,9085	1,4436	
Diméthyl-2.7 octène-6 yne-3 ol-2	$C_{10}H_{16}O$	93°/13	0,8784	1,4697	
Méthyl-6 heptène-5 yne-2 ol-1	$C_8H_{12}O$	115-116°/30	0,9144	1,4805	
Phénylurétha ne	$C_{14}H_{17}O_2N$				74°
triméthyl-2.3 chloro-6 hexyne-4 ol-3	$C_9H_{15}OCl$	110°/25	1,000	1,4755	
Ethyl-3 chloro-6 hexyne-4 ol-3	$C_8H_{13}OCl$	115°/28	1,0227	1,4720	
Méthyl-4 chloro-1 heptyne-2 ol-4	$C_8H_{13}OCl$	126°/30	1,0007	1,4714	

	formule brute	Eb.	d_4^{20}	n_D^{20}	F
3°) Cétones					
Méthyl-4 hexyne-1 one-5	$C_7H_{10}O$	159°/760	0,9086	1,4460	
semicarbazone	$C_8H_{13}ON_3$				143°
Ethyl-4 hexyne-1 one-5	$C_8H_{12}O$	175°/760	0,8967	1,4372	
semicarbazone	$C_9H_{15}ON_3$				127°
Propynyl-4 hexyne-1 one-5	$C_9H_{10}O$	185°/760	0,9322	1,4549	
semicarbazone					151°
4°) Acides					
Ethylpropargylmalonique	$C_8H_{10}O_4$				127°-128°
n-butylpropargyl malonique	$C_{10}H_{14}O_4$				99 -100°
α-éthylpentynoïque	$C_7H_{10}O_2$	117°/18	0,9920	1,4428	
α-butylpentynoïque	$C_9H_{14}O_2$	138°/20	0,9636	1,4500	
* α-éthyllévulique	$C_7H_{12}O_3$	145°/15	1,070	1,4450	
semicarbazone	$C_8H_{15}O_3N_3$				173°
α-butyllévulique	$C_9H_{16}O_3$	173°/20	1,0185	1	
semicarbazone	$C_{10}H_{19}O_3N_3$				174°
5°) Esters					
Ethyl-2 propargyl-2 butanone-3 oate d'éthyle	$C_{11}H_{16}O_3$	112°/20	0,9934	1,4445	
Allyl-2 propargyl-2 butanone-3 oate d'éthyle	$C_{12}H_{16}O_3$	134°/26	1,006	1,4588	
Propargyléthylmalonate d'éthyle	$C_{12}H_{18}O_4$	125°/17	1,0204	1,4406	

* déjà préparé mais incomplètement décrit

	formule brute	E	d_4^{20}	n_D^{20}	F
Propargyl n-butylmalonate d'éthyle	$C_{14}H_{22}O_4$	149°-150°/28	0,9943	1,4417	
6°) Ethers-oxydes					
Paracrésoxy-3 propyne-1	$C_{10}H_{10}O$	102°/23	1,0060	1,5300	
β-naphtoxy-3 propyne-1	$C_{13}H_{10}O$	164°/25			60°
7°) Amines					
N-Diethylamino-1 trimethyl-4.5 hexyne-2 ol-4	$C_{13}H_{25}ON$	145°/30	0,9012	29° 1,4658	
N-Diethylamino-1 méthyl-4 heptyne-2 ol-4	$C_{12}H_{23}ON$	145°/35	0,8922	23°,5 1,4640	
N-Diéthylamino-1 éthyl-4 hexyne-2 ol-4	$C_{12}H_{23}ON$	141°/35	0,9039	1,4635	
8°) Dihydrofurannes					
Diméthyl-2-4 dihydro-4-5 furanne	$C_6H_{10}O$	97°/760	0,872	1,4330	
Méthyl-2 éthyl-4 dihydro-4-5 furanne	$C_6H_{10}O$	113°/760	0,870	1,4345	
Diméthyl-2.5 dihydro-4.5 furanne	$C_6H_{10}O$	90°/760	0,8685	1,4248	
Triméthyl-2.4.5 dihydro-4.5 furanne	$C_7H_{12}O$	102°/760	0,841	1,4091	
Diméthyl-2.5 éthyl-4 dihydro-4.5 furanne	$C_8H_{14}O$	118°/760	0,8594	1,4240	

BIBLIOGRAPHIE

(I) Lai — Bull. I933, 53, I543
" — " I933, 53, I537
K.N. Campbell et L.T.Eby — J.Amer.Chem.Soc.I940, 62, I798

(2) L. Henry — Ber. I873, 6, 728
" — " I874, 7, 76I
" — " I875, 8, 398
" — " I884, I7, II33

(3) I.G.Farben Industrie BF. 84I 500- DRP 725 326 et 726 7I4

(4) I.G. DRP 526-390
Shonle et Waldo — J.Amer.Chem.Soc. I933, 55, 4649

(5) C.Prevost, M.Gaudemar et J.Honigberg, C.R.I950, 230, II86
Gaudemar — C.R. I95I, 233, 64
Gaudemar — Bull.Soc.Chim. I95I, I8, I6

(6) K.Zeile et H.Meyer — Ber. I942, 75, 356

(7) W.Huber et A.Businger — USP 2 540 II6 6.2.I95I
R.Golse et J.Gavarret — Bull. I950, I7, 286

(8) H.Keskin, R.E.Miller et F.F.Nord, J.Org.Ch.I95I, I6, I99

(9) Braun, Kuhn et Siddiqui — Ber.I926, 59, I08I

(I0) L.F.Hatch et T.Chiola — J.Amer.Chem.Soc.I95I, 73, 360

(II) L.Pauling, W.Gordy et J.H.Saylor, J.Am.Chem.Soc.I942, 64, I753

(I2) Henry — Ber.I875, 8, 398

(I3) Kirrmann A. — Bull.I926 [4], 39, 698

(I4) Lespieau — Ann.Chim.I897 [7], II, 286

(I5) J.R.Jonhson et W.L.Even — J.Amer.Chem.Soc.I926, 48, 469

(I6) Perkin et Gardner — Chem.Soc.,I907, 9I, 85I

(I7) A.E.Finholt, A.C.Bond, H.I.Schlesinger, J.Amer.Ch.Soc.I947, 69, II99

(I8) H.I.Schlesinger, Sanderson et Burg — d° — I940, 62, 342
H.I.Schlesinger, H.C.Brown — d° — I940, 62, 3429
R.F.Nystrom, S.Chaikin et W.G.Brown — d° — I949, 7I, 3245
Saul Chaikin, W.G.Brown — d° — I949, 7I, 922
R.F.Nystrom, W.G.Brown — d° — I947, 69, II97
F.A.Hochstein, W.G.Brown — d° — I948, 70, 3484

(I9) G.E.Benedict et R.R.Russel ,J.Amer.Ch.Soc. I95I,73, 5444

(20) R.Paul et N.Joseph Bull.I952, I9, 550

(2I) G.Barbaras, G.D.Barbaras ,A.E.Finholt
H.I.Schlesinger J.Am.Ch.Soc. I948, 70, 877

(22) Lespieau C.R. I932, I94, 287

(23) R.Paul et Tchelitcheff C.R. I950, 230, I473

(24) Heilbron, Jones et Mc Combie,Chem.Soc.,I944, p.I34

(25) Wislicenus Ann.Chem. I883, 2I9,309
Godchot et Cauquil C.R.,I927, I85, I202

(26) Elbs. J.f.prakt.Chem.I886, I4I, 33, I84

(27) F.Couturier et L.Meunier C.R.I905, I40,72I

(28) Wislicenus et Kaufmann Ber.I895, 28,I323

(29) Fittig Ann.Chem.I859,II0, 27

(30) H.Meerwein et R.Schmidt Ann.Chem.I925, 444, 22I
W.Ponndorf Z.Angew.Chem. I926, 39, I38

(3I) J.Doeuvre Bull.I934 [5] , I, 20I

(32) T.Bersin Angew.Chem. I940, 53, 266

(33) A.Verley Bull.I927 [4] , 4I, 788
A.Verley " I925 [4] , 37, 87I

(34) J.Colonge et Lagier Bull. I949, I6, I5

(35) Locquin et Heilmann Bull. I929 [4] , 45, II24

(36) Ecott et Linstead Chem.Soc.I930 p.9I5

(37) Kon et Linstead Chem.Soc.I929 p.I269

(38) Heilmann Bull. I937 [5], 4, I067

(39) Grignard et Dubien Ann.Chim.I924 [I0] ,2 , 287

(40) L.Henry C.R. I883, 96, I233

(4I) L.Bert et E.Andor C.R. I932, I94, 886

(42) Claisen Ann.Chem.I9I8 , 4I8, 78
S.G.Powell et R.Adams J.Am.Ch.Soc. I920, 42, 654

(43) R.Stoermer Ber.I895, 28,I253
R.Stoermer Ann.I900, 3I2,273
R.Stoermer et R.Wehln Ber. I902, 35, 3553
R.Stoermer et H.Brockerhof Ber. I897, 30, I63I

(44) W.B.Whitney et H.R.Henze, J.Am.Chem.Soc.I938, 60, II48

(45) P.K.Calaway et H.R.Henze d° I939, 6I, I355
J.A.Knight, H.K. Porter et P.K.Calaway,d° I944, 66, I893

(46) Ch... Bradsher et R.W.A.Tess, J.Am.Ch.Soc. I939, 6I, 2I84
R.T.Foster, A.Robertson, T.H.Healy, Chem.Soc.I939 p.I597
J.A.Barltrop Chem.Soc.I946 p.958
H.F.Birch et A.Robertson Chem.Soc.I938 p.306

(47) D.Hurd et Perletz J.Am.Ch.Soc. I946, 68, 38

(48) S.Stanley Tarbell J.of.org.Ch. I942, 7, 25I
Geigy A.G. Brevet Anglais 846 286 6 Juin I942
A.Grün et Willy Stoll , Brevet U.S.A. 2.374 283 24 Avril I945

(49) Perkin et Simonsen Chem.Soc. I907, 9I, 822

(50) Shonle et Waldo J.Am.Ch.Soc.I933, 55, 4649
I.G.F.I. BP 285 598

(5I) Blaise C.R.I899, I28, I85 et Bull.I899, 2I, 647

(52) C.Harries Ber. I898, 3I, 44
C.Harries Ber. I905, 38, II95

(53) R.Fittig Ber. I896, 29, 2583

(54) Fittig et Urban A.I892, 268, 60

(55) Wolff Ann.Chem.I885, 229, 258

(56) Braun et Steehele Ber.I900, 33, I473

(57) Zannetti G. 2I. II,28

(58) Behal C.R.I90I, I32, 342 et Bull.I90I 3, 25 245

(59) Fittig et Kraus Ann.Chem.I907, 353, 22

(60) Fittig et Young Ann.Chem. I883, 2I6, 39

(6I) Thorne J.Chem.Soc.I88I, 39, 340

(62) Bentley et Perkin J.Chem.Soc.I898, 73, 57

(63) Gault et Salomon C.R.I922, I74, 754
Gault et Salomon Ann.Chim. I924 [I0], 2 , I33

(64) Haller et Bauer C.R. I9I0 I50, 582

(65) Locquin et Sung Wouseng C.R. I922 I74, I427
L.Leers Bull.I926 , 39, 42I

(66) Conant et Kirner J.Amer.Ch.Soc. I924, 46, 232
Conant et Hussey d° I925, 47, 476
Conant, Kirner et Hussey d° I925, 47, 488
Tamele , Ott, Marple et Hearne, Ind.Eng.Chem. I94I, 33, II9

(67) Andrews J.Am.Ch.Soc. I903, 25, 756

(68) Dietrich et Paal Ber. I887, 20, I085

(69) Wislicenus et Stadnicki Ann.Chem.I868, I46, 306

(70) Böttinger — Ann.Chem.I874, I72, 24I

(7I) Harrow — Ann.Chem.I880,20I, I5[illegible]
Fittig et Eyrern — Ann.Chem.I888,250, I89

(72) Paal — Ber.I884, I7,2765
Dietrich et Paal — Ber.I887, 20,I077
Knorr et Cavallo — Ber.I889, 22,I54

(73) Wallach — Ann.Chem.I894, 275, I7I

(74) J.Doeuvre — Bull. I929 , 45, 356

(75) Pierron — Thèse Nancy I929 p.I08

(76) Harries et Weil — Ber.I904, 37, 845

(77) Rupe et Schlochoff — Ber.I905, 38, I499

(78) R.Paul et H.Normant — Bull.I944 5 ,II, 365

(79) Perkin et Simonsen — J.Ch.Soc.I907, 9I, 840

(80) R.Paul et S.Tchelitcheff — Bull.I950, I7,522

(8I) Lipp et Scheller — Ber.I909, 42, I962

(82) A.Behal — Ann.Chim.Phys.I888 6 ,I5, 423
Bull. I888, 49 , 335

(83) Chavastelon — C.R.I897, I24, I364

(84) D.F.Novotny. Collect. Czechoslov. Chem.Comm.I935, 7, 84

(85) Marszack et Koulkes — Bull.I950, I7, 364

(86) Marszack et Koulkes — Bull.I952, I9, 556

(87) I.G.F.I. Brevet Français N°839.875- I3 Avril I939

(88) J.Gordon Hanna et Sidney Siggia , Anal.Chem.I949, 2I, 469

(89) Monreu et Delange — C.R.I900, I3I 7I0
E.André — Ann.Chim.I9I38,29,567

(90) V.Grignard et Perrichon — Ann.Chim.I926 [I0] ,5,34

(9I) G.Griner — Ann.Chim.I892 [6],26 359

(92) Perkin et Gardner — Chem.Soc.I907 9I 850

(93) Blaise — Bull.I905, 33, 39 à 49

(94) Blaise — Bull.I905,33, 40

(95) Abbot, Kon, Satchell — Chem.Soc.I928 p.252I

(96) Kon et Linstead — Chem.Soc.I925,I27, 8I5

(97) Kon et Narayanan — Chem.Soc.I927,p.I545

(98) Kon — Chem.Soc.I926,p.I792

(99) Colonge et Lagier — Bull.I949, I6, I7
Paul et Normant — Bull.I944, II, 365

(I00) Myddleton et Barret J.Am.Chem.Soc.I927,49, 2258

(I0I) Schjånberg Z.phys.Chem.I938, A.I8I, 430

(I02) R.F.Parcell et C.B.Pollard J.Am.Ch.Soc.I950, 72, 2385

(I03) V.Wolff Ann.Chem.I952, 576, 35

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION I

CHAPITRE I

Préparation du chlorure de propargyle 3
Réactivité du chlore dans le chlorure de propargyle..... 5

CHAPITRE II

Action du chlorure de propargyle sur les esters d'acide β-cétoniques sodés 8

A - Esters propargylacétylacétiques I0
B - Cétones γ -acétyléniques vraies..... I5

CHAPITRE III

Action du chlorure de propargyle sur les esters maloniques sodés 20

A - Condensations 2I
B - Acides propargylalcoylmaloniques 22
C - Décarboxylation des acides propargylacoylmaloniques 24
D - Hydratation des acides γ -acétyléniques vrais..... 25

CHAPITRE IV

Alcools γ -acétyléniques vrais..... 29

I°)- Alcools primaires 29
2°)- Alcools secondaires 32
3°)- Alcools tertiaires 35

CHAPITRE V

Déshydratation des alcools tertiaires 38

A - Préparation des énynes 38
B - Propriétés des énynes 40
C - Hydratation des énynes 42

CHAPITRE VI

Cyclisation des composés carbonylés γ -acétyliques vrais 47

pages

I°)- Cyclisation d'une cétone γ -acétylénique en furanne 48
2°)- Cyclisation du propargylacétylacétate d'éthyle en acide uvique 49
3°)- Cyclisation des alcools γ -acétyléniques vrais en dihydrofuranne 5I
4°)- Transformation des dihydrofurannes en alcools γ -acétyléniques 54
5°)- Cyclisation du dipropargylacétylacétate d'éthyle en acide m-toluique 55

CHAPITRE VII

Action du chlorure de propargyle sur les phénates alcalins 57

I°)- oxydes d'aryle et de propargyle 58
2°)- Aryloxyacétones 59

CHAPITRE VIII

Action du chlorure de propargyle sur les cétones sodées. 62

I°)- Dialcoyl (γ)-chloropropynylcarbinols 63
2°)- Action des amines sur les alcools chlorés précédents ... 65

CHAPITRE IX

Dosage de la fonction acétylénique vraie 69

CONCLUSIONS GENERALES 73

TABLEAUX DES CORPS NOUVEAUX PRÉPARÉS 75

****

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

POLARISATION DIELECTRIQUE ET STRUCTURE DES HAUTS POLYMERES

Vu :
Les Membres du Jury

MM. M. PRETTRE
J. COLONGE
R. PÂRIS

Vu et approuvé
Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Lyon

R. DOUIN

Vu et permis d'imprimer

LYON, le I2 Janvier I954

Le Recteur
Président du Conseil de l'Université

A. ALLIX